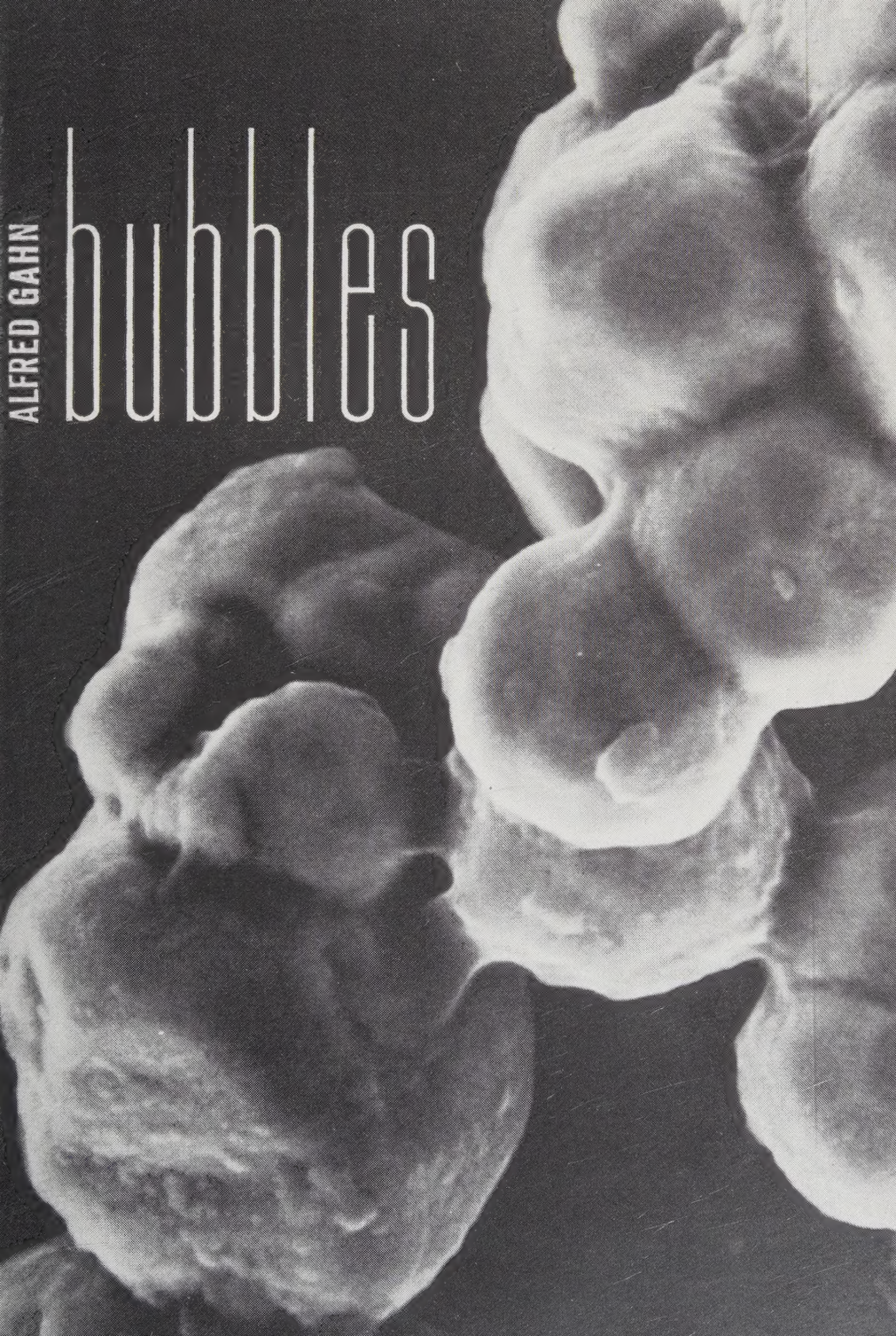
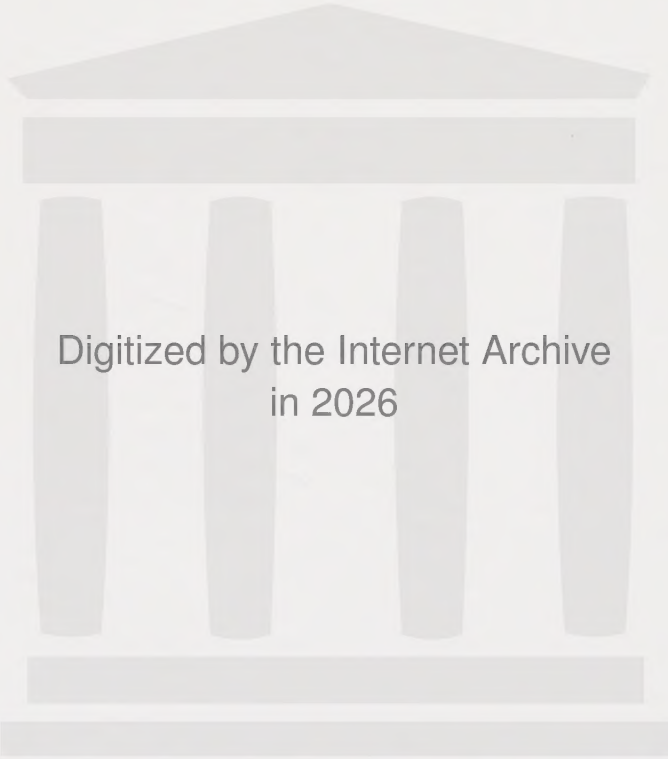


ALFRED GAHN

bubbles





Digitized by the Internet Archive
in 2026

" B U B B L E S "

Chemische Untersuchungen
zur Herstellung kaliumdotierter Wolframpulver
für die Glühlampenproduktion

Dissertation
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Alfred Gahn
aus
Erlangen

München

1986

1. Berichterstatter: Prof. Dr. J. J. Nickl

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H.-P. Boehm

Tag der mündlichen Prüfung: 4. November 1986

Die vorliegende Arbeit entstand unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. J. Nickl im Forschungslaboratorium für Festkörperchemie am Institut für Anorganische Chemie der Universität München. Ermöglicht wurde sie durch die finanzielle Unterstützung der Firma OSRAM GmbH, München.

Mein Dank gilt:

- Herrn Prof. Dr. Nickl für die unkonventionelle Betreuung der Arbeit und des Doktoranden,
- den Herren Dr. Kümmel und Dr. Kuhlmann (Osram GmbH) für zahlreiche Hilfeleistungen und das Vertrauen in meine Person,
- meinen Forschungspraktikanten M. Döring, K. Wagemann, M. Hupperich, F. Ruhdorfer, J. Poltz,
- Herrn L. Schmied und allen seinen Mitarbeitern für freundschaftliche Beratung beim Bau von Anlagen,
- den Mitarbeitern des Arbeitskreises, T. Lehnert, E. Wendler und H. Zeilinger,
- Ch. Glimm für die Hilfe bei der Gestaltung der Arbeit,
- vielen Ungenannten und
- C.

Inhaltsverzeichnis	Seite
0. Kurzfassung	IX
1. Einleitung	1
2. Bisheriger Kenntnisstand aus der Literatur und Problemstellung	5
2.1. Die Reduktion von Ammoniumparawolframat (APW)	6
2.2. Der Dotiervorgang	8
2.2.1. Die Umsetzung der Dopsubstanzen mit Wolframtrioxid	8
2.3. Die Reduktion der Wolframoxide mit Wasserstoff	11
2.4. Das Reduktionsverhalten der Dotierprodukte	15
2.5. Die metallurgischen Eigenschaften des Wolframpulvers	17
2.6. Die metallurgische Verarbeitung	19
2.6.1. Das Verhalten der Dotierprodukte beim Sintern	20
2.6.2. Das Gefüge des Wolframdrahtes	21
2.7. Problemstellung und Zielsetzung	25
3. Diskussion der eigenen Ergebnisse und eines neuen Modells zur Entstehung der Kalium-"Bubbles"	26
3.1. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen	26
3.2. Die Kinetik der Reduktionsvorgänge	29
3.3. Chemische Vorgänge beim Dotieren	31
3.4. Verhalten der Dotierprodukte bei der Reduktion	32
3.5. Modell zur Entstehung der Kalium-"Bubbles"	36
4. Untersuchungen an Blauoxiden und Ammoniumwolframbronzen	43

4.1. Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 4.	43
4.2. Einleitung	46
4.3. Experimentelles	48
4.3.1. Darstellung der Ammoniumwolframbronzen (AWB)	48
4.3.2. Chemische Analysen	51
4.3.2.1. Die Ammoniakbestimmung	51
4.3.2.2. Die gravimetrische Wolframbestimmung als WO_3	51
4.3.2.3. Gravimetrische Wolframbestimmung als Oxinat	52
4.3.3. Phasenanalytische Untersuchungen	54
4.3.3.1. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen	54
4.3.3.2. Die Identifizierung der Reduktionsprodukte	59
4.3.4. Kinetische Untersuchungen mit der Hochtemperaturbeugungseinrichtung (HTBE)	60
4.4. Ergebnisse	66
4.4.1. Probenzusammensetzung	66
4.4.2. Vergleichende phasenanalytische Untersuchungen an AWB und Blauoxiden	68
4.4.3. Röntgenphasenanalyse und Struktur der Reaktionsprodukte	75
4.4.4. Reduktionskinetik	80
4.4.5. REM-Untersuchung der Morphologie der Reduktionsprodukte	87
4.4.6. Die Kaliumabsorption nach DANNEBERG	95

5. Untersuchung des Dotierprozesses von Ammoniumwolframbronzen mit Kaliumsilikat-/Aluminiumnitratlösungen	98
5.1. Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 5.	98
5.2. Einleitung	100
5.3. Experimentelles	102
5.3.1. Präparatives	102
5.3.1.1. Darstellung des dotierten Blauoxids	104
5.3.1.2. Darstellung von Dodekawolframatokieselsäure $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	105
5.3.1.3. Darstellung von Kalium- dodekawolframatosilikat $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	106
5.3.1.4. Darstellung von Kalium- undecawolframatosilikat $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	106
5.3.2. Chemische Analysen	107
5.3.2.1. Die Wolframbestimmung	107
5.3.2.2. Photometrische Bestimmung von Silicium als Molybdatokieselsäure bei 366 nm	107
5.3.2.3. Photometrische Bestimmung von Aluminium	108
5.3.2.4. AAS-Bestimmung von Kalium	109
5.3.3. UV-spektroskopische Untersuchungen	111
5.3.4. Röntgenographische Messungen	113
5.4. Ergebnisse	114
5.4.1. Analysen der dotierten Ammoniumwolframbronzen	114
5.4.2. Analyse des Kaliumundecawolframatosilikats	120
5.4.3. Analyse des Kaliumdodekawolframatosilikats und der Wolframatokieselsäure	123

5.4.4. Einfluß des Ammoniumgehalts der AWB auf das SiW ₁₁ :SiW ₁₂ -Verhältnis und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung	127
5.4.5. Reduktionsverhalten der Wolframosilikatgemenge	132
6. Die Wechselwirkung der Dotierprodukte mit den Reduktionsprodukten	137
6.1. Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 6.	137
6.2. Einleitung	139
6.3. Experimentelles	142
6.3.1. Präparatives	142
6.3.1.1. Darstellung von β -Wolfram	142
6.3.1.2. Darstellung alkalidotierter α -Wolframpulver	143
6.3.1.3. Die Reinigung der α -Wolframpulver	143
6.3.1.4. Kaliumgehalt von α -Wolfram in Abhängigkeit von der intermediär entstandenen β -Wolframmenge und der Reduktionstemperatur	148
6.3.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen	149
6.3.2.1. REM und EDX	149
6.3.2.2. SAM	150
6.3.3. Röntgenographische Untersuchungen	150
6.4. Ergebnisse	151
6.4.1. Morphologie von undotierten und alkalidotierten α -Wolframpulvern	151
6.4.2. REM und SAM-Untersuchungen des Schmelzüberzuges	155

6.4.3. Einfluß der intermediären β -Wolframkonzentration auf den Kaliumgehalt von α -Wolfram	164
6.4.4. Vorversuche zum Einfluß von Dotierung und Reduktionszeit auf die innere Struktur von α -Wolfram	167
7. Anhang	171
7.1. Literaturverzeichnis	171
7.2. Liste der verwendeten Abkürzungen	179
Tabellarischer Lebenslauf	181

Wolframdraht für Glühlampen wird seit etwa 60 Jahren nach dem heute üblichen Verfahren gefertigt. Dieser Draht muß bis zu höchsten Temperaturen (über 3000 K) formstabil sein, um das "offsetting", ein Abgleiten heißer Wendelstücke gegeneinander zu verhindern.

Um 1920 entdeckte PACZ zufällig, daß kein "offsetting" auftritt, wenn als Ausgangsprodukt "gefeuerte Säure" verwendet wird, d. h. ein WO_3 , das in kaliumreichen keramischen Tiegeln geglüht wurde.

Drähte aus diesem "BSD"-Wolfram weisen mit metallischem Kalium gefüllte, perlschnurartig aufgereihte Bläschen mit einem Durchmesser von einigen nm bis zu einigen μm auf, "Bubbles" genannt, die für die Ausbildung eines Langkristallgefüges verantwortlich sind.

Dieses Gefüge entsteht auch bei der Verarbeitung von dotiertem Blauoxid, d. h. einem Oxid, das mit Kaliumsilikat- und Aluminiumnitratlösung getränkt ist.

Diese Verbindung wird dann

- mit Wasserstoff zu Wolframpulver reduziert,
- das Wolframpulver durch Sintern und Schmieden kompaktiert und
- in Ziehprozessen zu K-dotiertem Lampendraht mit bis zu 15 μm Durchmesser heruntergearbeitet.

Während die Funktion des Kaliums seit etwa 15 Jahren

bekannt ist, blieb die Wirkung von Silicium und Aluminium ungeklärt.

Diese Arbeit setzt beim Dotieren des Blauoxids ein und gelangt zu folgenden Ergebnissen:

1. Das Blauoxid ist kein Gemenge aus $\text{WO}_{2.9}/\text{WO}_{2.72}$, sondern eine hexagonale Ammoniumwolframbronze AWB der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ mit $x = 0,05$ bis $0,1$. Die Gitterkonstanten betragen $a_0 = 741.3 - 745.2$ pm und $c_0 = 758.0 - 763.6$ pm und verringern sich mit steigendem Ammoniumgehalt. Unter 900 K sind alle Reduktionsprodukte zur AWB pseudomorph. Der Reaktionsweg $\text{AWB} \Rightarrow \text{WO}_{2.9/2.72} \Rightarrow \text{WO}_2 \Rightarrow \beta\text{-W} \Rightarrow \alpha\text{-W}$ wird stets durchlaufen, undotierte AWB wird schneller reduziert.
2. Ammoniumionen beschleunigen die Bildung der Dotierprodukte $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ und $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, wobei 60-70% des Kaliums und 12-15% des Siliciums umgesetzt werden. Die verbleibenden Anteile reagieren mit Al^{3+} zu wasserunlöslichen Alumosilikaten und Silikaten.
3. Bei der Reduktion von dotiertem Blauoxid mit H_2 bildet sich zwischen 950 K und 1050 K und einem $\text{SiW}_{11}:\text{SiW}_{12}$ -Verhältnis von 0.4-0.8 eine schmelzflüssige Phase aus $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, K_2WO_4 , $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$, die als feste Bestandteile SiO_2 und Alumosilikate enthält. Die $\beta\text{-W}$ - und $\alpha\text{-W}$ -Teilen werden von dieser Schmelze umhüllt.
4. Aus dieser Schmelze wird Kalium in die intermediär entstehende β -Wolframphase eingebaut, dessen A15-Gitter für Kalium eine erhebliche Löslichkeit besitzt.

Die Löslichkeit von K in α -W ist äußerst gering. Die Dotierung von α -Wolfram führt daher nicht zum Einbau von Kalium.

5. Aluminium (bis 3 Al%) stabilisiert das β -Wolfram und fördert durch verlängerte Lebensdauer dieser Phase den Einbau von Kalium.
6. Silicium wird zur Bildung der Wolframosilikate benötigt, ohne die eine Bildung des schmelzflüssigen Filmes nicht möglich ist. Dieser Film dient als "Kaliumquelle" und bewirkt weiterhin über einen Fluidphasentransport ein gegenüber undotiertem Material um etwa den Faktor 100 schnelleres α -Wolframkornwachstum.

In dieser Arbeit wird gezeigt, daß ein hoher Kaliumgehalt im α -Wolfram zum einen von einer ausreichenden Mobilität des Kaliums in der Schmelze abhängt, wie sie sich nur in Gegenwart von Silicium bilden kann, zum anderen von der Existenzdauer der intermediären β -Wolframphase, die durch Aluminium erhöht wird.

Durch die von außen nach innen fortschreitende $\beta \rightarrow \alpha$ -Umwandlung werden das Kalium und die anderen Dopelemente in die α -Wolframmatrix eingebaut. Hierbei entstehen starke innere Spannungen, die das Gitter durch Ausscheidung der Fremdatome abzubauen sucht.

Dies geschieht zum einen durch Clusterbildung, zum anderen durch die Oxidation der Sauerstoffionen, wodurch diese im Gitter beweglich werden und längs eines Konzentra-

tionsgradienten an die Oberfläche wandern. Dort reagieren sie mit Wasserstoff und werden so aus dem α -Wolframtitter entfernt. Hierdurch werden die Kaliumionen zum metallischen Kalium reduziert.

Die REM-Untersuchungen zeigen, daß das so entstandene primäre α -Wolfram zum Blauoxid pseudomorph ist.

In einem Salzschnmelzentransport bilden sich aus diesen primären Teilchen große knollige Kristalle. Hierbei wird der weitaus größte Teil, des intrakristallinen Kaliums an der Oberfläche ausgeschieden.

Kaliumhaltige Bereiche treten im sekundären α -Wolframtorn dort auf, wo nicht transportierte primäre Teilchen erhalten geblieben sind.

Bei ausreichend hohen Temperaturen, wie sie während des Hochsinterns auftreten, aggregieren die Kaliumatome unter Bläschenbildung.

Die eigenen Untersuchungen führen zu einem neuen Modell des Kaliumeinbaus, das die Bronzenstruktur des Blauoxids berücksichtigt, die Funktionen der Dopelemente Silicium und Aluminium, sowie die Rolle des β -Wolframs beschreibt. Die Entstehung des metallischen Kaliums wird als eine "diffusive Reduktion" gedeutet.

Dieses Modell hat sich bei der Überarbeitung tradierter industrieller Verfahren und der Inbetriebnahme neuer Fertigungseinrichtungen zur Darstellung der dotierten Wolframpulver als tragfähig erwiesen.

1. Einleitung

Wolframdraht für Glühlampen wird seit über 60 Jahren produziert. Man sollte daher erwarten, daß der Herstellungsprozess in allen Einzelheiten beherrscht wird und über Rezepturen hinaus detaillierte Kenntnisse über die Vorgänge bei der Reduktion und der metallurgischen Verarbeitung vorliegen.

Trotz intensiver Forschung ist es in vielen Bereichen noch nicht gelungen, aus der "Kunst der Wolframdrahtherstellung" eine Wissenschaft zu machen.

Die Herstellung von Wolframdraht erfolgt nach dem 1912 von COOLIDGE /7/ angegebenen Verfahren. Hierbei wird aus bergmännisch angereichertem Wolframerz nach Abtrennen der Begleitelemente Ammoniumparawolframat $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{42}\text{H}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \approx 5$) hergestellt. Dieses wird bei etwa 750K im Wasserstoffstrom zum sogenannten "blauen Oxid" oder an Luft zum gelben Oxid WO_3 weiterverarbeitet.

Diese Oxide reduziert man mit Wasserstoff zum Wolframpulver.

Aus dem Pulver werden im direkten Stromdurchgang (ca. 6800 A, 3300 K) Stäbe gesintert ($\varnothing$ 25 mm, 3.8 kg), die etwa 90% der theoretischen Dichte des Wolframs besitzen. Durch Hämmern und Walzen wird das Material zu Stangen mit etwa 4 mm Durchmesser heruntergearbeitet und erreicht jetzt etwa 98% der Wolframdichte. Der Drahtdurchmesser für eine 15 W,

220 V-Glühlampe beträgt etwa 15 μm . Die Wolframstangen verarbeitet man daher zuerst über Hartmetall-, dann über Diamantziehsteine zu Drähten von 500 bis 15 μm .

Reiner Wolframdraht ist zur Herstellung von Glühwendeln jedoch ungeeignet, da bereits nach kurzer Brenndauer einzelne Wendelstücke gegeneinander abgleiten und die Lampe ausfällt.

Um 1920 zeigte eine Zufallsentdeckung von PACZ /101/, daß die sogenannte "gefeuerte Säure" zur Herstellung von Glühlampendraht geeignet ist, der dieses "offsetting" nicht zeigt. Als "gefeuerte Säure" bezeichnete man ein WO_3 , das man über längere Zeit in keramischen Tiegeln der Marke "Battersea" bei 1100K geglüht hatte. Diese Keramik enthielt u. a. viel Kalium.

Durch Zugabe von Kalium-, Silicium- und Aluminiumverbindungen zu einer "ungefeuerten Säure" gelang es nun, aus dem daraus hergestellten Wolframdraht brauchbare Wendeln herzustellen.

Die Ursache für die Formbeständigkeit dieser Wolframdrähte auch bei hohen Temperaturen um 2800K ist die Ausbildung des Langkristall- oder Stapelkristallgefüges, bei dem die Korngrenzen stark ineinander verhakt sind und so die Gleitung der Körner gegeneinander verhindern.

Erst rund 50 Jahre nach dieser Entdeckung gelang es mit modernen elektronenoptischen Methoden, als wirksame Substanz metallisches Kalium nachzuweisen /8;9/, das in submikroskopischen Bläschen eingeschlossen ist. Die

Bläschen sind perlschnurartig in Richtung der Drahtachse und längs der Korngrenzen aufgereiht und steuern das Rekristallisationsverhalten.

Über die Rolle der Dotierelemente Aluminium und Silicium ist bekannt, daß sie das Kalium über die Hochtemperaturstufe des Sinterns hinüberretten. Wird lediglich mit Kalium dotiert, verschwindet dieses während der Sinterung vollständig aus dem Wolframstab.

Da Kalium die Rekristallisation steuert, ist eine Korrelation zwischen der Kristalllänge und dem Kaliumgehalt von Wolframdrähten zu erwarten. Man findet keine Korrelation, sondern unterhalb einer Geraden viele mögliche Kombinationen von Meßwerten.

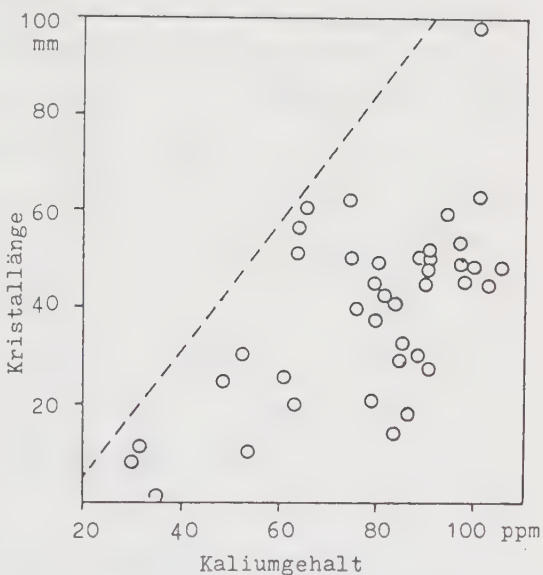


Fig. 1.1 zeigt die Kristalllänge und den

Fig. 1.1 Kaliumgehalt von Wolframdrähten vs. Kristalllänge nach /1/

chemisch bestimmten Kaliumgehalt von Wolframdrähten sieben verschiedener Hersteller aus verschiedenen Herstellungsperioden. KUHLMANN /1/ deutet diese Gerade als Zusammenhang zwischen der Kristalllänge und dem wirksam eingebauten

Kalium. Der Rest des Kaliums liegt in unwirksamer Form im Draht vor.

In der vorliegenden Arbeit wird ein Modell vorgeschlagen, das die Vorgänge bei der Herstellung von "non sag"-Wolfram vorwiegend aus chemischer Sicht beschreibt. Hierbei wird der Einfluß der Dotiersubstanzen Aluminium und Silicium besonders berücksichtigt.

Die Entstehung intrakristalliner Kaliumblasen in α -Wolfram wird als "diffusiver Trennprozess" gedeutet, bei dem der intermediär entstehenden Phase β -Wolfram zentrale Bedeutung zukommt.

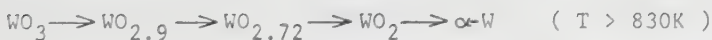
2. Bisheriger Kenntnisstand aus der Literatur und Problemstellung

Mit Ausnahme der Reduktion von Ammoniumparawolframat APW zur Ammoniumwolframbronze und weiter zum Wolframpulver wurden alle Verfahrensschritte der Wolframdrahtherstellung von zahlreichen Wissenschaftlern untersucht.

Bis vor einigen Jahren ist APW in der Industrie durch Erhitzen an der Luft in WO_3 überführt worden, das als Ausgangsprodukt für die Herstellung von Wolframpulver diente. Als man aus Dotiergründen dazu überging, APW in reduzierender Atmosphäre umzusetzen, nahm man an, daß das Reaktionsprodukt, genannt "Blauoxid", das Wolframoxid $WO_{2.9}$ sei. Die Reaktionsfolgen



und



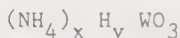
wurden daher vom $WO_{2.9}$ ab übernommen. Das Blauoxid ist jedoch nicht mit dem Oxid gleicher Farbe identisch. Diese Verbindung dient als Ausgangssubstanz einer Reihe von Umsetzungen und wird daher chemisch und röntgenographisch charakterisiert.

2.1. Die Reduktion von Ammoniumparawolframat (APW)

Aus APW entsteht durch Erhitzen an Luft das gelbe Wolframoxid WO_3 , Ammoniak und Wasser:



Unter reduzierenden Bedingungen verläuft die Reaktion zur hexagonalen Ammoniumwolframbronze $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$ mit $x=0.1-0.33/38;40;51;52;53;54;83;85/$. BARTHA et al /51/ finden im Blauoxid bei IR-Untersuchungen der W-O-W Schwingungsbande drei Wellenzahlen, die sie drei verschiedenen Phasen zuschreiben. Sie identifizieren die Ammoniumwolframbronze, eine weitere Bronze M_xWO_3 und $\text{WO}_{2.9}$ als Bestandteile des Blauoxids. Die Bronze selbst formulieren sie als



Als Vorstufe der Bronzenbildung postuliert BARTHA et al /51/ und KISS et al /52/ reduzierte Polywolframate DAPT (Decomposed Ammoniumparatungstates). Diese Spezies werden nicht weiter beschrieben. HUSSAIN et al /47/ untersuchten die Umwandlung der Isopolywolframate $\text{K}_2\text{W}_6\text{O}_{19}$ und $\text{K}_2\text{W}_8\text{O}_{25}$ in die Kaliumwolframbronzen und finden trotz der engen strukturellen Verwandtschaft der Phasen keine kohärente oder kontinuierliche Umwandlung. Über den Mechanismus der Isopolywolframat-Bronze-Umsetzung liegen keine weiteren Arbeiten vor.

Zwischen 670K und 870K zerfällt die Ammoniumwolfram-bronze nach /51/ in reduzierender Atmosphäre unter Ammoniak- und Wasserabgabe in WO_3 , $\text{WO}_{2.9}$ und WO_2 . Die Bildung von WO_3 erscheint unwahrscheinlich, da bei dieser Temperatur bereits die Bildung von β -Wolfram einsetzt und die Reduktion von WO_3 zu $\text{WO}_{2.9}$ nach /25;31;38/ schon ab 600K beobachtet wird.

Durch Dotieren mit einem Bronzebildner wie Kalium wird die hexagonale Bronze stabiler. Ammonium wird gegen Kalium ausgetauscht. Beim Übergang zum Oxid wird das Kalium als tetragonale Bronze $\text{K}_{0.5}\text{WO}_3$ ausgeschieden. Durch Zusatz von "sauren Oxiden" wie SiO_2 o. ä. kann die $\text{K}_{0.5}\text{WO}_3$ -Bildung unterdrückt werden /51/.

Wegen seiner hohen chemischen Reaktivität wird heute nahezu ausschließlich Blauoxid zur Herstellung dotierter Wolframpulver verwandt. Einige Eigenschaften dieses Materials und seine Phasenzusammensetzung werden daher genauer untersucht. Folgende Fragen sollen geklärt werden:

- Welche Phasen existieren im Blauoxid?
- Welche Zwischenprodukte treten bei der Reduktion von $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$ auf?
- Welchen Einfluß hat die Dotierung mit K, Al und Si auf den Reduktionsverlauf?

Die Zersetzungs kinetik des $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$ wird untersucht. Die Vorgänge bei der Dotierung sind in Abschnitt 2.2. ausführlich dargestellt.

2.2. Der Dotiervorgang

Das Rekristallisationsverhalten von Wolframdraht wird durch die Bildung perlschnurartig aufgereihter Kaliumbläschen so gesteuert, daß ausgeprägte Langkristallbildung auftritt. Das Kalium wird dem Oxid als Kaliumsilikatlösung ($n_K:n_{Si}=1.03$) zugegeben. Anschließend wird mit Aluminiumnitratlösung dotiert. Über die Umsetzung dieser Lösungen mit WO_3 und Blauoxid berichten einige Autoren /41;42;50/. Das Blauoxid wird als $WO_{2.9}/WO_{2.72}$ -Gemenge beschrieben. Die Bronzestruktur wurde nicht berücksichtigt. Fig. 2.1 zeigt das Reaktionsschema nach LUNK /42/.

2.2.1. Die Umsetzung der Dopsubstanzen mit Wolframtrioxid

Bei der Antränkung von WO_3 bzw. $WO_{2.9}/WO_{2.72}$ mit Kaliumsilikat-Aluminiumchloridlösungen bilden sich nach LUNK /41; 42/ in Abhängigkeit von den Oxideigenschaften, der Zusammensetzung der Dotierlösung und den Antränkbedingungen unterschiedliche Mengen Wolframosilikatanionen $\alpha-SiW_{11}O_{39}^{8-}$ und $\alpha-SiW_{12}O_{40}^{4-}$. Weiter entsteht vor der Aluminiumchloridzugabe Kaliumpolysilikat, das dann zu röntgenamorphem Kaliumaluminiumsilikat abreagiert. Die Gehalte an Heteropolyanionen und ihr Konzentrationsverhältnis können durch UV-Absorptionsspektroskopie

bestimmt werden. Das gesamte zugesetzte Aluminium³⁺ bildet amorphe unlösliche Kaliumalumosilikate.

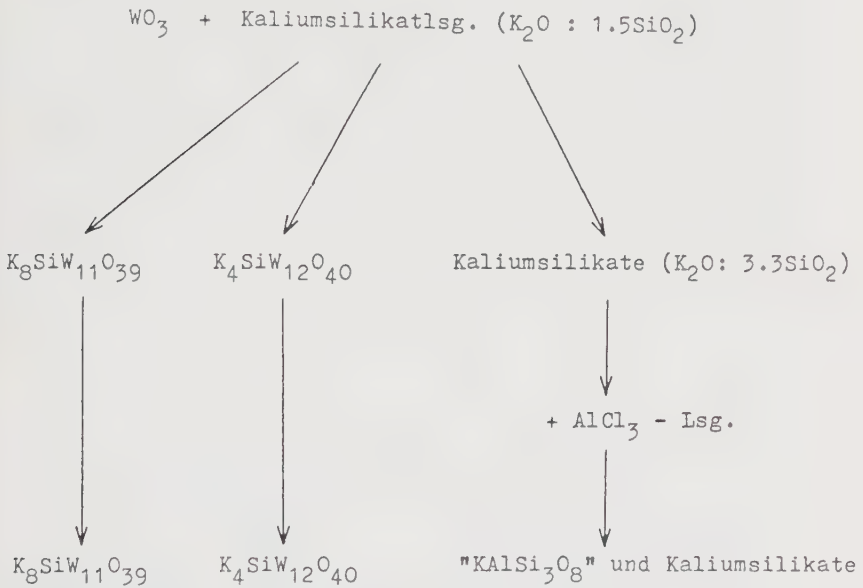


Fig. 2.1 Umsetzungsschema von Kaliumsilikat- und Aluminiumchloridlösung mit WO_3 nach LUNK /42/

Typische Dotierkonzentrationen sind 0.3-0.5% SiO_2 , 0.11-0.35% K_2O , 0.008-0.05% Al_2O_3 (Gew.% bezogen auf W). Das verwendete WO_3 wird durch Glühen von APW bei 875K-975K

hergestellt. Eine eingesetzte Kaliumsilikatlösung (5.18m SiO_2 , 3.85m K_2O) besteht nach dem Verdünnen mit der 30-fachen Menge an Wasser ausschließlich aus Mono- und Disilikaten. Das 12-Wolframatoluminat tritt nicht auf. Die Bildung der Wolframosilikate erfolgt sehr schnell.

LUNK /41/ findet weiterhin, daß beim Sieben von dotiertem WO_3 -Pulver durch ein 0.2mm-Sieb der abgetrennte Rückstand die Dotierelemente in wesentlich erhöhter Konzentration enthält.

Die zitierten Arbeiten beschreiben die Umsetzung der Dotiersubstanzen mit den Oxiden. Hieraus ergeben sich im Rahmen dieser Arbeit einige Fragen:

- Welche Spezies entstehen bei der Dotierung von Ammoniumwolframbronzen?
- Wie beeinflußt der Ammoniumgehalt der Bronze die Polyanionenkonzentration und das molare Verhältnis der Spezies untereinander?
- Ist Kationenaustausch zwischen den Ammoniumionen der Bronze und den Kaliumionen der Dotierlösung möglich und wenn ja, in welchem Umfang?

2.3. Die Reduktion der Wolframoxide mit Wasserstoff

Bei der Reduktion von WO_3 zum metallischen Wolfram entstehen die Oxide $\text{WO}_{3-2.975}$, $\text{WO}_{2.9+0.001}$, $\text{WO}_{2.72+0.001}$ und $\text{WO}_{2+0.03}$, eine Reihe von CS-Phasen /56;57;58;62;65;97/ und als metastabile metallische Phase β -Wolfram /32/. Endprodukt ist das α -Wolfram. Temperatur, Dotierzusätze und der Wasserpartialdruck des Wasserstoffs beeinflussen den Reduktionsverlauf stark. In Fig. 2.2 ist das Reduktionsschema nach WILKEN et al /39/ dargestellt.

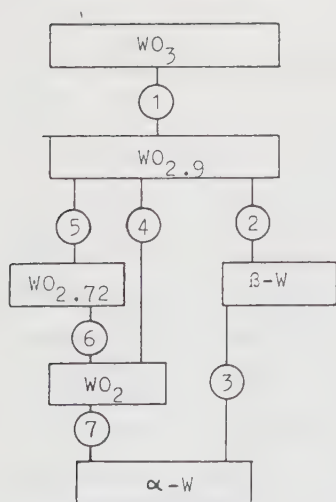


Fig. 2.2 Reduktionsschema nach WILKEN /39/

Erster Reaktionsschritt ist die bei 600K einsetzende Reduktion (1). Zwischen 710K und 870K ist die direkte

Bildung von β -Wolfram (2) Hauptreaktion. Über 800K (3) wandelt sich β -W in α -W um. Zwischen 850K und 1075K (4) bildet sich als Nebenreaktion WO_2 . Erst ab 1050K entsteht $WO_{2,72}$ (5) das zum WO_2 weiterreagiert (6). Über 850K ist (7) der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Bei $T > 970K$ finden Nebenreaktionen statt /25/, bei denen die Oxide mit bereits entstandenem Wolfram (α und β) komproportionieren. CHARLTON /86; 87/ findet ebenfalls, daß $WO_{2,9}$ stets das erste Reduktionprodukt ist. Bei 520K bis 640K ist β -Wolfram das Endprodukt. Knapp über 915K bildet sich α -Wolfram mit geringen Mengen an β -Wolfram. Ab 950K entsteht im trockenen Wasserstoffstrom WO_2 , das sich bei höherem Wasserpartialdruck bereits bei 910K bildet. Das Endprodukt der WO_2 -Reduktion ist stets das α -Wolfram.

Die Gleichgewichtskurve des Systems W-H-O nach BOUSQUET /89-91/ ist in Fig. 2.3 dargestellt.

Bei Temperaturen um 1000K bildet sich flüchtiges $WO_2(OH)_2$, dem beim Wachstum der Oxidkristalle und der Wolframkörner via Gasphasenabscheidung große Bedeutung zukommt /Lit. ref. bei 29/. Diese CVT-Reaktion hat unter 1000K keinen wesentlichen Einfluß auf die Morphologie der Produkte und die Kinetik der Umsetzung. Oberhalb dieser Temperatur entstehen auf diesem Weg einige μm große α -Wolframkristalle mit niedrig indizierten Flächen /27;29;30;33/.

Die Reduktionskinetik untersuchten TASKINEN /32/, BARRET /93/, AUSTIN /94/, HASEGAWA /38/, PARSON /15/ u. a. Danach hängt die Reduktionsgeschwindigkeit neben der Temperatur

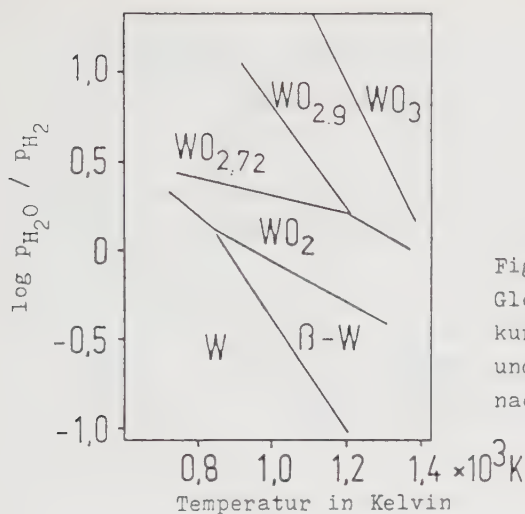


Fig. 2.3
Gleichgewichtskurven der Oxide
und des Metalls
nach BOUSQUET /89/.

stark von Fremdelementgehalt und -zusammensetzung sowie vom Wasserpartialdruck an der Festkörperoberfläche ab. Hohe Flußgeschwindigkeit des Wasserstoffs über der Oxidschüttung im Reaktor, niedere Schütthöhe und hohe Porosität der Oxide beschleunigen die Reaktion. Die Diffusion des Wassers aus der Schüttung ist nach /15/ der bei der industriellen Herstellung geschwindigkeitsbestimmende Schritt.

Während der Reduktion von WO₃ bei niedrigen Temperaturen (830 K - 930 K) wachsen die sauerstoffärmeren Oxide und das α -Wolfram direkt auf den primären WO₃-Teilchen auf. Die gebildeten Partikel sind stark zerklüftet /32;38/ und dem Ausgangsprodukt pseudomorph. Bei der Reduktion des Blauoxids entstehen APW-pseudomorphe Produkte /29;30/.

Über 1000 K bilden sich bei einem Verhältnis W:O = 0,5

α -Wolframkristalle mit niedrig indizierten Begrenzungsflächen und gut ausgebildetem Kristallhabitus /31/.

Die Dotierung mit Kalium, Aluminium und Silicium beeinflusst nach /32/ den Reduktionsmechanismus nicht, erhöht aber die Reaktionsgeschwindigkeit wegen der geringen Korngröße der Zwischenprodukte. MORCOM /22/, HEGEDÜS /18/, YAMAZAKI /28/ u. a. finden, daß durch Dotierung die thermische Stabilität des β -Wolframs erhöht wird. Die direkte Bildung von α -Wolfram aus β -Wolfram ist dann bis 870 K Hauptreaktion.

Das Kornwachstum wird nach MAYER /27/ durch Kalium beschleunigt und durch Aluminium gehemmt. Silicium verhält sich indifferent.

Da die Wolframteilchen zu größeren Agglomeraten versintert sind, versagen die klassischen Methoden zur Bestimmung der Korngrößenverteilung /1;104/. Sie muß deshalb durch Auszählen unter dem REM bestimmt werden /105/.

Weitere Autoren kommen im Wesentlichen zu vergleichbaren Ergebnissen /15;18;25;29-33;37-39;84;86;87;89-91;93-96;98/.

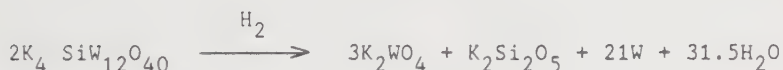
In Kenntnis der Bronzestruktur des Blauoxids stellen sich folgende Fragen:

- Welcher Reaktionsweg wird bei der Reduktion des Blauoxids durchlaufen?
- Wie beeinflusst die Dotierung den Reaktionsmechanismus und die Kinetik der Reduktion?
- Wie beeinflusst die Dotierung die Morphologie des entstehenden Wolframpulvers?

2.4. Das Reduktionsverhalten der Dotierprodukte

Bei der Dotierung von WO_3 mit Kaliumsilikat- und Aluminiumchloridlösung entstehen Wolframosilikate und Kaliumalumosilikate.

Nach LUNK /42/ sind die Alumosilikate bis 1120K gegen Wasserstoff stabil. Die $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ -Anionen reagieren nach KRAUZOL'DT /44/ in Übereinstimmung mit /42/ oberhalb 900K wie folgt:



Die Undecawolframosilikate $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ bilden bei 900K Kaliumtriwolframat $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ und SiO_2 . Ab 1120K wird $\text{K}_2\text{W}_3\text{O}_{10}$ zu W und K_2WO_4 reduziert /42/. Im vollständig reduzierten Wolframpulver liegen als Fremdphasen Kaliumalumosilikat, Kaliumwolframat und geringere Mengen SiO_2 vor. Weitere Untersuchungen der Reduktion von Heteropolywolframatn /34;43;45/ kommen zum gleichen Ergebnis.

MAYER /27/ findet im Wolframpulver Wolframbronzen, steht jedoch hier im Widerspruch zu BARTHA /100/ u. a. Es wird eine Fluidphase beobachtet /27;99 u.a./, die /99/ als Eutektikum des K_2WO_4 - WO_3 -Systems interpretiert. LUNK /42/ widerspricht dem.

Die Frage nach dem Auftreten und ggf. der Zusammenset-

zung einer flüssigen Phase während der Reduktion bleibt daher offen.

2.5. Die metallurgischen Eigenschaften des Wolframpulvers

Das Endprodukt der Reduktion ist das α -Wolframpulver, dessen Morphologie und Sinterfähigkeit sehr stark vom Herstellungsgang beeinflusst sind. Bei undotiertem Wolframpulver steuert stets der Gasphasentransport das Wachstum der Kristalle /22;29;33;38/, bei dotierten erst über 1175K /33/. MAYER /27/ führt die kornwachstumsfördernde Wirkung des Kalium auf eine Erhöhung des Wasserpartialdrucks durch Kaliumoxidbildung und eine damit verbundene Steigerung der Transportrate zurück.

Drei Arten von Wolframpulvern werden gefunden:

- Poröse, zum Ausgangsmaterial pseudomorphe Teilchen aus versinterten α -Wolframkörnern mit 50-150nm Größe.
- Wolframkristalle mit ausgeprägtem Habitus und niedrig indizierten Flächen. Größe 1-10 μ m /29-33/.
- Knollige Wolframkörner mit recht undeutlich ausgeprägten Begrenzungsflächen, die einander häufig stark durchdringen.

Dotierte Wolframkörner sind stark porig /33/ und weisen eine von ebenflächig begrenzten Löchern zerklüftete Oberfläche auf.

TASKINEN /33/ untersuchte röntgenographisch die Teilchengröße und die inneren Spannungen. Mit steigender Korngröße werden die inneren Spannungen sehr rasch abgebaut.

Durch Tempern bei 1170K erfolgt die Relaxation innerhalb von 2 Stunden. Nach KUHLMANN /1/ verläuft das Ausheilen der Gitterfehler sehr viel langsamer. Gemäß /33/ beginnt bei dotiertem Pulver das Kornwachstum bei niedrigeren Temperaturen. Es wird kein Kalium interstitiell eingebaut.

Korngröße und Versetzungsdichte im Pulver beeinflussen das Sinterverhalten stark. Die Zusammenhänge zwischen den Herstellungsparametern und den metallurgischen Eigenschaften sind noch nicht eindeutig geklärt.

Im Rahmen dieser Arbeit wird das Linienprofil dreier Wolframpulver erstellt, um wenigstens grobe Aussagen über den Dotiereinfluß machen zu können. Diese Untersuchungen werden an anderer Stelle fortgesetzt.

2.6. Die metallurgische Verarbeitung

Das Wolframpulver wird gesiebt und mit einem Flußsäure-Salzsäuregemisch gewaschen. Hierdurch wird der größte Teil der Dotiersubstanzen, etwa 95%, wieder entfernt. Im Ofen werden bei 1475 K Stäbe von etwa 4 kg Gewicht unter Formiergas vorgesintert, die durch Pressen des Pulvers erhalten wurden. Diese Stäbe sind mechanisch so fest, daß sie im direkten Stromdurchgang zwischen wassergekühlten Kupferelektroden bei ca. 3300 K unter Wasserstoffatmosphäre dichtgesintert werden können. Man erreicht hierbei Dichten von 17.5 g cm^{-3} entsprechend 90% der theoretischen Dichte.

Durch Hämmern und Ziehen wird der Sinterkörper weiter verdichtet. Daraus werden Drähte mit einem Enddurchmesser von 0.5 mm bis 0.015 mm hergestellt. Anfangs liegt die Verarbeitungstemperatur bei 1275 K und wird im Laufe der Bearbeitung gesenkt.

Versuche, durch chemische Gasphasenabscheidung von Wolfram Glühlampendraht herzustellen, scheiterten. Der so hergestellte Draht zeigte nicht das erforderliche Rekristallisationsverhalten.

2.6.1. Das Verhalten der Dotierprodukte beim Sintern

Über die Vorgänge beim Vorsintern des Wolframpulvers bei etwa 1500K ist nichts veröffentlicht. REM-Aufnahmen zeigen, daß keine Veränderung der Morphologie erfolgt /107/.

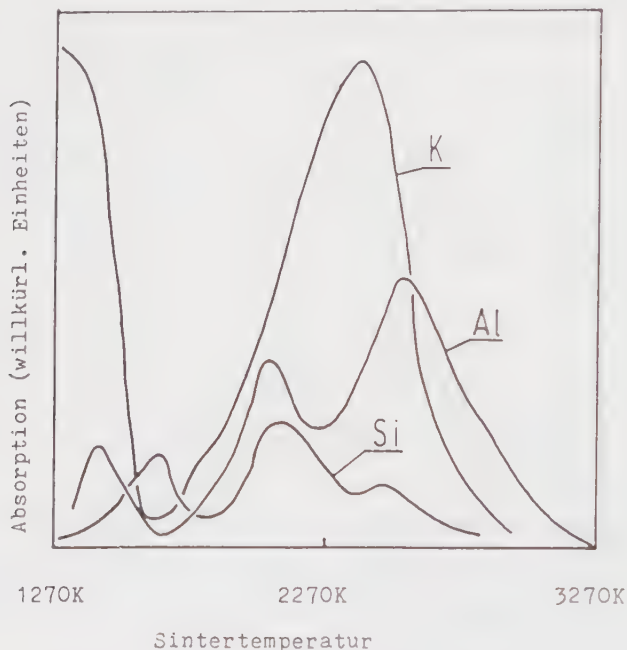


Fig. 2.4 Ausdampfkurven der Dotierelemente beim Hochsintern nach Scheiner /2/

KONSTANTINOV /108/ u. a. untersuchten die Konzentrationsabnahme von Kalium, Aluminium und Silicium beim Hochsintern durch Abkühlen des Sinterkörpers und chemische

Analyse der Dotiergehalte. Auch massenspektrometrische Verfahren wurden eingesetzt. Danach erfolgt der Abbau kontinuierlich und nur Kalium verbleibt in höherer Konzentration (bis 100 ppm) im Stab. SCHEINER /2/ verfolgt das Ausdampfen der Dotiersubstanzen mit Hilfe der AAS in unmittelbarer Nähe des Sinterstabes und erhält Ausdampfkurven mit 2 und mehr Maxima (Fig. 2.4).

Eine Deutung der Vorgänge aus chemischer Sicht wird nicht gegeben.

2.6.2. Das Gefüge des Wolframdrahtes

Wolframdraht, der aus nicht dotiertem Wolframpulver hergestellt wurde bildet nach dem Erhitzen auf 1700K eine Rekristallisationsstruktur mit äquiaxialen Körnern von ungefährem Drahtdurchmesser aus (Fig. 2.5a). Eine Glühwendel aus solchem Material zeigt Durchhang, da beim Erhitzen auf hohe Temperaturen die Körner auf den Korngrenzen gleiten (Fig. 2.5b).

Gedopter Wolframdraht zeigt dieses "offsetting" nicht und weist eine völlig andere Rekristallisationsstruktur auf.

Über 2300K wachsen sehr große Kristalle, deren Länge ein Vielfaches des Drahtdurchmessers beträgt. Die Korngrenzen verlaufen jetzt nicht mehr senkrecht, sondern parallel zur

Drahtachse und sind stark verzahnt (Fig. 2.5c). Dieses Gefüge wird Langkristall- oder Stapelkristallgefüge genannt.



Fig. 2.5.a Wolframdraht mit äquiaxialem Rekristallisationsgefüge



Fig. 2.5.b Durchhang eines nichtdotierten Drahtes aufgrund Kornengrenzgleitung



Fig. 2.5.c Langkristall- oder Stapelkristallgefüge eines dotierten Drahtes

Untersuchungen von RIECK /14/ mit Hilfe der Laue-Feinfokus-Rückstrahltechnik ergaben, daß Einschlüsse vorliegen, die längs der Drahtachse aufgereiht sind. 1957 schlug MEIJERING /71/ ein Gefügemodell vor, bei dem die Langkristalle von den Ausscheidungen röhrenartig umhüllt sind. Die

Dotiermenge reicht jedoch für eine vollständige Umhüllung nicht aus. WALTER /109/ fand bis zu 1 μm lange Punktreihen mit einem Punktdurchmesser von etwa 10 nm und einem Abstand von ca. 50 nm. Weiter identifizierte er durch Feinbereichsbeugung im TEM mit Hilfe der Extraktionstechnik Mullitteilchen, die er für die Ausbildung dieser Reihen verantwortlich macht. KOO /13/ erkennt durch Kontrastexperimente, daß diese Punkte Hohlräume sind. Bis 1972 werden verschiedene Modelle für die Verteilung der Dotiersubstanzen vorgeschlagen /8;10;11;12;74/, dann gelang es SELL et al /9/ mit Hilfe der Augerelektronenspektroskopie nachzuweisen, daß die Hohlräume mit metallischem (!) Kalium gefüllt sind. In der Folgezeit werden Struktur und Eigenschaften dieser Blasen untersucht. Hierbei wird im Wesentlichen festgestellt:

- Die Innenwand der Blasen ist mit 5-6 Atomlagen Kalium bedeckt /9/.
- Die meisten gefüllten Blasen liegen als intrakristalline vor /6/.
- Der Blasendurchmesser wird mit steigender Temperatur größer /3/ und korreliert mit der Oberflächenspannung des Wolframs und dem Gasdruck des Kaliums nach dem idealen Gasgesetz /4/.

Die kaliumgefüllten Hohlräume steuern das Rekristallisationsverhalten. Sie treten erst nach dem ersten Glühen des Drahtes bei etwa 1500 K in Erscheinung.

Der Mechanismus der Steuerung wird heute gut verstanden. Das Kornwachstum senkrecht zur Drahtachse wird stark behin-

dert. Daher wächst das Korn bevorzugt in Drahtrichtung. Kalium ist in Wolfram sehr schlecht löslich (110). Die Blasen bleiben daher bis zu sehr hoher Temperatur (über 3300K) erhalten (Fig. 2.6).

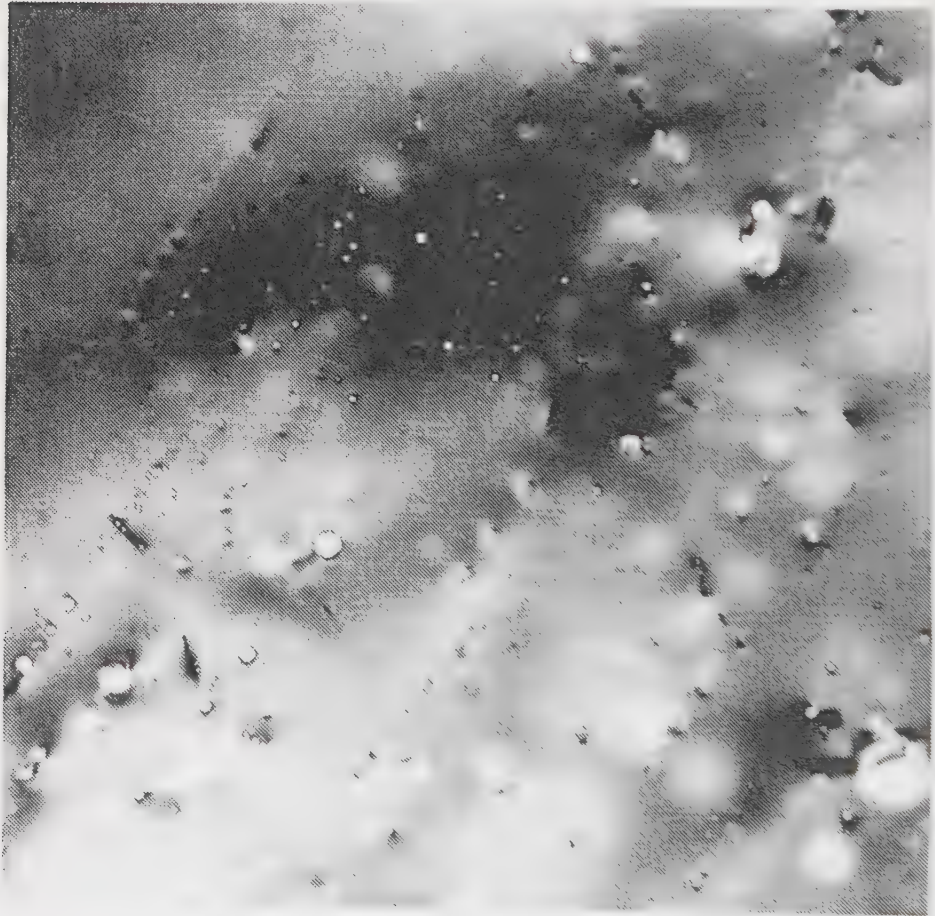


Fig. 2.6 Kalium-Bläschen in Wolframdraht (TEM, 30000x)

2.7. Problemstellung und Zielsetzung

Die Aufgabe, durch Zugabe der Dotierelemente Kalium, Silicium und Aluminium die Hochtemperaturformbeständigkeit einer Wolframwendel zu verbessern ist gleichbedeutend mit der Aufgabe, kaliummetallgefüllte Gasblasen im Kristallgitter des α -Wolfram zu erzeugen.

Dieses Modell muß insbesondere die Rolle der Dotierelemente Silicium und Aluminium berücksichtigen, die in den bisher vorliegenden Arbeiten nur wenig beachtet wurden.

Es wird in der Weise verfahren, daß, ausgehend von der Analyse des Blauoxids, die Produkte der Dotierungsreaktion identifiziert werden und die Einflüsse der wechselnden Ammoniumgehalte des Blauoxids untersucht werden.

Aus dem Verhalten dieser Dotierprodukte während der Reduktion und ihrem Einfluß auf Reaktionsweg, Reduktionskinetik und Morphologie der Produkte leitet sich schließlich ein Modell ab, welches das Zusammenspiel der beteiligten Reaktionspartner beschreibt. In der Literatur sind zahllose Ergebnisse veröffentlicht, die sich teilweise widersprechen. Die Literaturarbeit ist daher wesentlicher Bestandteil dieser Untersuchungen.

Diese Fakten zu sichten, Widersprüche soweit möglich zu klären und die "Inseln des Wissens" durch eigene Untersuchungen miteinander zu einem geschlossenen Modell zu verbinden ist Ziel dieser Arbeit.

3. Diskussion der eigenen Ergebnisse und eines neuen Modells zur Entstehung der Kalium-"Bubbles"

Die Zusammenfassung der eigenen Ergebnisse findet man in den Kapiteln 4.1., 5.1. und 6.1. Aus diesen ergibt sich ein Modell für die Entstehung der Kaliumblasen, das erstmals die Funktion der Dopelemente Silicium und Aluminium einschließt und auch die Entstehung von metallischem Kalium beschreibt.

Weiterhin zeigen die eigenen Untersuchungen, in welcher Weise die Ammoniumwolframbronze abgebaut wird und welchen Einfluß die in diesen Verbindungen enthaltenen Ammoniumionen auf die Zusammensetzung der Dotierprodukte besitzen.

3.1. Röntgendiffraktometrische Untersuchungen

Die eigenen röntgendiffraktometrischen Untersuchungen der Blauoxide ergeben, daß es sich um hexagonale Ammoniumwolframbronzen mit der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ handelt. Der Ammoniumgehalt beträgt zwischen 0,5 und 0,8 Gewichtsprozent. Dies entspricht einem stöchiometrischen Faktor von 0,06 bis 0,1.

In die hexagonalen Kanäle der Bronze ist das Ammoniumion

eingebaut. Pro Mol WO_{3-y} finden nach /111/ maximal 0,33 Mol Ammoniumionen Platz ($\cong 2,7$ Gew.% NH_4^+). Die eigenen Untersuchungen zeigen, daß die Gitterparameter a_0 und c_0 im untersuchten Bereich $(\text{NH}_4)_{0,06-0,1} \text{WO}_{3-y}$ mit dem Ammoniumionengehalt der Bronze korrelieren.

Die Abhängigkeit läßt sich analytisch durch die Gleichungen

$$a_0 = -15.8x + 753.6 \text{ und}$$

$$c_0 = -22.9x + 776.2$$

beschreiben, wobei x den Ammoniumionengehalt in Gewichtsprozent, a_0 und c_0 die Gitterkonstanten in Picometer bedeuten.

Aus den hier beschriebenen Messungen ergibt sich, daß das Ammoniumion struktureller Bestandteil der Verbindung und somit weder "Verunreinigung" noch Adsorbat ist. Es trägt wesentlich zur Stabilisierung des hexagonalen Gitters bei.

Der Anteil an Wolframoxid in der Bronze wird in dieser Arbeit halbquantitativ durch Röntgenbeugung bestimmt. Danach sind noch etwa 5% Wolframoxid $\text{WO}_{2.9}$ neben 95% Bronze nachweisbar.

Der Anteil an $\text{WO}_{2.9}$ liegt bei allen Proben unter 10%. Erst oberhalb 850 K entstehen nennenswerte Mengen des Oxids.

Unter Abgabe von Ammoniak und Wasser wandelt sich die Bronze in einer topotaktischen Reaktion in die oxidische Phase um. Formell werden aus dem Gitter unter Scher-

phasenbildung O^{2-} -Ionen freigesetzt. Die WO_6 -Oktaeder bleiben hierbei erhalten; die Verknüpfung erfolgt längs der CS-Ebenen über die Kanten und nicht mehr über die Ecken wie in der idealisierten ReO_3 -Struktur des WO_3 . In oxidierender Atmosphäre ist diese Umwandlung auch ohne Ausbildung von Scherebenen möglich. Eine sehr detaillierte Darstellung der Defekte in einer WO_3 -Struktur findet sich bei BURSILL /60/.

Aus den eigenen röntgenographischen Untersuchungen folgt, daß die einander strukturell sehr ähnlichen, thermodynamisch stabilen Phasen $WO_{2.9}$ und $WO_{2.72}$ wegen der hohen Reaktionsgeschwindigkeit nicht als diskrete Verbindungen auftreten. Hierzu werden zum Teil Temperzeiten von mehreren Tagen benötigt. Es zeigt sich daher, daß es nicht sinnvoll ist, diese Oxide oder gar ihre Sauerstoffdefizitphasen in stark reduzierender Atmosphäre röntgenographisch fassen zu wollen. Auf den Verlauf von Dotierung und Reduktion haben sie keinen signifikanten Einfluß.

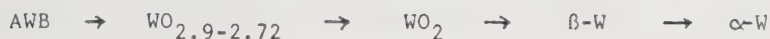
Zwei andere Phasen, das WO_2 und das β -W werden bei eigenen Untersuchungen im Verlauf der weiteren Reduktion eindeutig identifiziert.

ZHENG et al /75/ beschreibt die Entstehung des WO_2 als Oxidationsreaktion des β -Wolframs mit $WO_{2.9}$ oder Wasser:

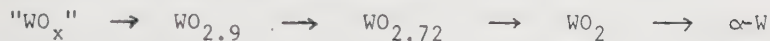


Hier durchgeführte kinetische Untersuchungen zeigen jedoch, daß WO_2 stets auch vor der Bildung des β -Wolframs auftritt. Das weitere Reaktionsprodukt ist dann das

β -Wolfram. Unabhängig von Temperatur und Wasserstofffluß wird stets die Reaktionsfolge:



durchlaufen. Ein Hochtemperaturweg



und ein Niedertemperaturweg



wie sie WILKEN /39/ beschreibt, wird nicht beobachtet.

Die eigenen Beobachtungen bei der in situ-Reduktion in einer Hochtemperaturbeugungskammer durch Verfolgen der Intensitätsänderung des (210)- β -Wolframreflexes ergeben, daß diese Verbindung noch bei 1200 K existiert. Eine definierte Temperatur für den $\alpha \leftarrow \beta$ -Übergang, wie sie von einigen Autoren /18,22,25/ angegeben wird, wird nicht gefunden.

Die kurze Existenzdauer der β -Wolframphase bei höheren Temperaturen ist der Grund, daß sie mit der klassischen Phasenanalyse nicht greifbar ist.

3.2. Die Kinetik der Reduktionsvorgänge

Die Reduktion verläuft nach eigenen Meßungen bei den Ammoniumwolframbronzen stets langsamer als bei den Oxiden. Der Vergleich mit den kinetischen Daten von ZEILINGER /95/ über die H_2WO_4 -Reduktion verdeutlicht, daß dies auch für

das β -Wolfram zutrifft.

Bei den Bronzen sind die dotierten Proben gegen Reduktion beständiger. Der Wolframatosilikat-Überzug der Dotierprodukte erschwert den Zutritt des Wasserstoffs und behindert dadurch die Reaktion.

Aluminium wirkt in gleicher Weise und stabilisiert die β -Wolframphase, wobei die Zerfallsgeschwindigkeit reduziert wird.

Unterhalb 900 K sind alle Produkte zur Ammoniumwolframbronze und damit auch zum Ammoniumparawolframat pseudomorph. Darüber erfolgt die Umwandlung des feinstkristallinen primären α -Wolframs (Teilchengröße < 200 nm) in das sekundäre α -Wolfram mit etwa $5\text{ }\mu\text{m}$ großen, knolligen Kristallen.

Insgesamt werden bei den eigenen Untersuchungen folgende drei Modifikationen des α -Wolframs beobachtet:

- Große, zum Ausgangsprodukt AWB pseudomorphe Teilchen aus versinterten Kristalliten, die kleiner als ca. 200 nm sind und bei der Reduktion unter 900 K entstehen.
- Gut ausgebildete Kristalle mit niedrig indizierten Flächen und einer Größe von $0,2$ bis $1\text{ }\mu\text{m}$, die durch Wachstum über die Gasphase gebildet werden.
- Bis $7\text{ }\mu\text{m}$ große Kristalle mit knolligem Aussehen, deren Entstehung auf einem Salzschnmelzentransport beruht, der weiter unten ausführlich beschrieben ist.

In stark reduzierender Atmosphäre können alle drei Modifikationen nebeneinander existieren. Bei dotiertem Material

überwiegt die knollig kristallisierende Varietät.

3.3. Chemische Vorgänge beim Dotieren

Die eigenen Untersuchungen zur Dotierung mit Kaliumsilikatlösung ergeben, daß etwa 60-70% des Kaliums und 12-15% des Siliciums zur Bildung der Dotierprodukte $K_8SiW_{11}O_{39}$ und $K_4SiW_{12}O_{40}$ verbraucht werden. Weiterhin bilden sich wasserunlösliche Kaliumalumosilikate und Kaliumsilikate.

Der Ammoniumionengehalt der Ammoniumwolframbronzen beeinflusst weder die Gleichgewichtskonzentration der Wolframosilikatspezies, die etwa

$$\frac{c(SiW_{11}O_{39})^{8+}}{c(SiW_{12}O_{40})^{4+}} = 0,8$$

beträgt, noch die Gesamtmenge des als Dotierprodukt gebundenen Wolframs.

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung nimmt jedoch mit steigendem Ammoniumionengehalt stark zu. Bei 0,8 Gew.% wird das Gleichgewicht etwa zehnmal schneller erreicht.

Die wässrige Suspension der Ammoniumwolframbronzen reagiert nach



sauer; der pH-Wert beträgt etwa 3,5. Die weitaus geringere Einstellungsgeschwindigkeit bei den Oxiden beruht auf der geringeren Lösungsgeschwindigkeit der WO_{3-y} -Spezies, die auch als Säureanhydride wirken:



Die hier durchgeführten Messungen ergeben somit, daß die höhere "Reaktivität" der Ammoniumwolframbronzen, die der Grund für die Umstellung des industriellen Prozesses vom gelben Oxid WO_3 zum "Blauoxid" $(NH_4)_xWO_{3-y}$ ist, im wesentlichen auf der schnellen Absenkung des pH- Wertes durch Ammoniumionen und die damit verbundene raschere Gleichgewichtseinstellung der Wolframosilikatspezies beruht. Diesem Gleichgewicht kommt beim Einbau von Kalium in das α -Wolframgitter eine überaus wichtige Rolle zu.

3.4. Verhalten der Dotierprodukte bei der Reduktion

Erhitzt man ein Gemenge von $K_8SiW_{11}O_{39}$ und $K_4SiW_{12}O_{40}$ in Anwesenheit von AWB unter reduzierenden Bedingungen, so bildet sich zwischen 950 K und 1050 K und bei einem Verhältnis $SiW_{11} : SiW_{12}$ von 0,4 bis 0,8 eine Schmelze, die nach dem Erstarren neben α -Wolfram Kaliumwolframat, Kaliumtriwolframat und Siliciumdioxid enthält. Weiterhin besteht sie aus einem glasartig erstarrten Schmelzfluß, der

nicht identifiziert werden kann. Bei niedriger Temperatur liegt noch β -Wolfram vor.

Diese Schmelzen werden bei allen Alkalisilikat-Dotierungen mit Ausnahme des Lithiums beobachtet. Bei kurzen Reduktionszeiten liegen in der Schmelze neben den großen knolligen α -Wolframkörnern noch geringe Mengen an primärem α -Wolfram vor. Die sekundären polygonalen Körner haben sich in ihrer Form einander angepaßt und sind zu großen Agglomeraten verklebt.

Die α -Wolframkörner der nicht dotierten Proben weisen einen völlig anderen Habitus auf. Die deutlich kleineren, wohlgeformten Kristalle mit niedrig indizierten Begrenzungsflächen sind nicht miteinander verwachsen.

Hier erfolgt das Kornwachstum wie von HAUBNER et al /29, 30/, MAYER /27/, und TASKINEN /31/ beschrieben über einen chemischen Gasphasentransport, wobei eine Verbindung $WO_2(OH)_2$ als Transportmittel dient.

Die eigenen Untersuchungen zeigen, daß dotierte Wolframpulver nach der Reduktion von einem Schmelzüberzug umhüllt sind. Mit augerelektronenspektroskopischen Untersuchungen wird Kalium, Silicium, Wolfram und Sauerstoff nachgewiesen. Dieser Überzug dient als Transportmedium für Wolfram. Die Vorstellung eines Fluidphasentransportes wird in den eigenen Untersuchungen durch das Erscheinungsbild der Kristalle gestützt.

Die gemessenen Daten zeigen, daß das Wachstum bei dotierten Proben etwa um den Faktor 100 schneller ist. Der

Andrang an Wolfram wird daher so groß, daß auch energetisch etwas ungünstigere Flächen aufgebaut werden und somit polygonale Körper entstehen.

Die kornwachstumsfördernde Wirkung von Alkalimetallen beruht daher nach den eigenen Experimenten nicht, wie MAYER et al /27/ postuliert, auf einem "Festhalten" des zum Gasphasentransport nötigen Sauerstoffes, sondern auf der Ausbildung eines flüssigen Transportmediums aus Iso- und Heteropolywolframaten mit Silicium als Heteroatom. Bei diesen Experimenten besitzen die Schmelzen häufig blaue bis blauschwarze Farbe. Dies deutet auf die Existenz niedriger Oxidationsstufen bei den Wolfram-Spezies hin. Neben den bereits genannten, röntgenographisch nachweisbaren Verbindungen können weitere nicht identifiziert werden.

Der größte Teil dieses Überzugs wird im industriellen Prozeß durch Waschen mit einem Salzsäure/Flußsäuregemisch entfernt. Im REM erkennt man, daß die einzelnen Körner des gewaschenen Pulvers durch Hälse miteinander verbunden sind. Bisher wurde dies als Beginn der Versinterung der α -Wolfram-Teilchen aufgefaßt. Nach den eigenen Untersuchungen trifft diese Ansicht nicht zu. Entfernt man nämlich den Schmelzüberzug durch einen Gasphasentransport im CO_2/H_2 -Gasgemisch bei 1270 K, so erkennt man, daß die Wolframkörner noch völlig voneinander getrennt sind. Die Kristallite sind durch eine dünne Schicht des Schmelzüberzugs miteinander verklebt. Im Pulver verbleibende Schmelzenreste verbinden im Vorsinterprozeß bei 1600 K die

Körner und ermöglichen so die Herstellung ausreichend fester Sinterstäbe.

Die eigenen Messungen ergeben eine Korrelation des Kaliumgehalts des α -Wolframs mit der intermediären β -Wolframkonzentration in der Weise, daß die Aufrechterhaltung einer nennenswerten β -Wolframkonzentration bei höheren Temperaturen durch Aluminium-Dotierung zu verstärktem Kaliumeinbau führt.

Erhöht man jedoch die Aluminiumionenkonzentration über etwa 0,15%, dann behindert die entstehende Aluminiumoxidschicht die Diffusion des Kaliums in das β -Wolframgitter. Der Kaliumgehalt steigt nicht mehr linear mit dem Aluminiumgehalt. Diese Beobachtungen und die Ergebnisse aus der Literatur zeigen, daß der Einbau von Kalium in das α -Wolfram nur über die β -Wolframphase erfolgen kann. Es ist bekannt, daß die Dotierung von α -Wolfram nicht zum gewünschten Produkt führt.

3.5. Modell zur Entstehung der Kalium-"Bubbles"

Über die Funktion der Dopelemente bei der Reduktion von (K,Si,Al)-dotiertem AWB ergibt sich, kurz zusammengefaßt, folgender bisheriger Kenntnisstand aus der Literatur:

- Kalium steuert das Rekristallisationsverhalten durch Bildung submikroskopischer Bläschenreihen, die ausschließlich mit metallischem Kalium gefüllt sind. Weiterhin fördert es das Kornwachstum. Daneben existiert "inaktives", das Gefüge nicht beeinflussendes Kalium, über dessen Eigenschaften nichts bekannt ist.
- Silicium als Silikatlösung bildet mit den Wolframoxiden Wolframosilikate. Der Einfluß auf den Reduktionsverlauf ist nicht bekannt. Ohne Siliciumzuschlag wird kein Kalium eingebaut. Während des Sinterns "dampft" das Silicium nahezu vollständig aus.
- Aluminium ist zum Kaliumeinbau nicht zwingend erforderlich, fördert diesen Vorgang jedoch stark. Der Aluminiumgehalt nimmt beim Sintern rasch ab. β -Wolfram wird durch Aluminium stabilisiert.

Der Mechanismus der Dotierung von AWB und das Verhalten des Ammoniumions als "ungewollte" Dotiersubstanz wird nicht beschrieben. Die Reduktion des Kaliums und die Trennung von Aluminium und Silicium sind nicht untersucht worden.

Die bekannten Beobachtungen aus der Literatur allein lassen noch keine Deutung der Vorgänge beim Dotieren und

bei der Reduktion von Blauoxid zu.

Die eigenen Ergebnisse berücksichtigen die Bronzenstruktur des Blauoxids, das Reduktionsverhalten der Dotierprodukte und die Eigenschaften des β -Wolframs. Es wird hier ein Modell vorgeschlagen, das erstmals die Funktion von Aluminium und Silicium sowie das Auftreten von metallischem Kalium zu erklären vermag:

Die Dotierung einer Ammoniumwolframbronze $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ mit einer Kaliumsilikatlösung führt zur Bildung von Undecawolframationen $(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})^{8-}$, Dodecawolframationen $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$ und Kaliumalumosilikaten. Das Verhältnis der Wolframosilikate ist pH-abhängig. Stellt sich der pH-Wert wie bei der Ammoniumwolframbronze rasch auf ca. pH 3,5 ein, so wird auch das $\text{SiW}_{11}/\text{SiW}_{12}$ -Gleichgewicht schnell erreicht. Bei den Oxiden des Wolframs erfolgt die Einstellung sehr viel langsamer. Der Dotiererfolg wird daher von der Trocknungszeit wesentlich beeinflusst.

Die schnelle Gleichgewichtseinstellung ist die eigentliche Ursache der "höheren Reaktivität" der Ammoniumwolframbronzen gegenüber dem Wolframoxid. Aus diesem Grund werden heute die Bronzen als Ausgangsmaterial bei der Herstellung von dotiertem Wolfram bevorzugt.

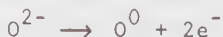
Die Gleichgewichtslage $\text{SiW}_{11}/\text{SiW}_{12}$ wird durch den Zeitpunkt beim Eintrocknen festgelegt und bestimmt den Schmelzpunkt der Dotierprodukte während der Reduktion. Ohne Silikatzugabe kann keine niedrig schmelzende Phase auftreten. Silicium "mobilisiert" somit das Kalium.

Aufgrund seiner Struktur kann das kubisch-raumzentrierte α -Wolfram kein Kalium lösen. Diese Aufgabe übernimmt das β -Wolfram, dessen A15-Gitter durch Fremdatome wie Sauerstoff oder Phosphor stabilisiert wird und das Kalium zu lösen vermag.

Die Zerfallsgeschwindigkeit dieser Phase wird durch Aluminium stark erniedrigt, wodurch die Diffusion von Kalium in das β -Wolframgitter begünstigt wird. Auf diesem Wege wächst mit steigender Aluminiumdotierung der Kaliumgehalt des β -Wolframs.

Es kommt darauf an, β -Wolfram bei höheren Temperaturen zu stabilisieren, um in den Existenzbereich einer ionischen Kaliumschmelze zu gelangen, in der ausreichende Mengen "mobiles" Kalium zum Einbau in das A15-Gitter zur Verfügung stehen.

Bei der von außen nach innen fortschreitenden Umwandlung der β -Wolframkörner in α -Wolfram werden die Fremdatome des β -Wolframs im α -Wolframgitter "gefangen". Hierdurch entstehen starke Störungen im kubisch-raumzentrierten Gitter, die sich durch die Verbreiterung der Linienprofile bei der Röntgenbeugung bemerkbar machen. Im Verlauf der weiteren Reduktion bei 1170 K können diese Gitterspannungen zum einen durch Clusterbildung der Fremdionen und zum anderen durch Diffusion von Sauerstoffatomen an die Oberfläche des Teilchens abgebaut werden. Diese Sauerstoffatome, die durch Oxidation von Sauerstoffionen



entstanden sind, werden aufgrund ihres wesentlich kleineren Atomdurchmessers im Gitter beweglich. An der Oberfläche reagieren sie mit dem Wasserstoff zu Wasser und werden so aus dem idealisierten Reaktionsgleichgewicht:



entfernt.

Die Kationen werden hierbei reduziert. Es bilden sich metallisches Kalium und Aluminium.

Diese Reaktion wird durch den Abbau der Gitterspannungen, der röntgenographisch nachgewiesen ist, begünstigt.

Die Bildung von metallischem Kalium beruht somit auf der Entfernung von Sauerstoffatomen aus der α -Wolframmatrix und der damit verbundenen Relaxation des Gitters.

Oberhalb 1600 K setzt die Dissoziation der Kaliumoxide merklich ein. Durch die Gitterrelaxation des α -Wolframs und die Entfernung des Sauerstoffs aus dem Dissoziationsgleichgewicht verläuft diese "dissoziative Reduktion" bereits bei 1200 K.

Alle diese Prozesse finden noch im kleinen Kristallit des primären α -Wolframpulvers statt. Beim Kornwachstum bleiben die Fremdatome nur in den nichttransportierten Körnern erhalten. Die aufwachsenden α -Wolframschichten enthalten kein Kalium oder Aluminium. Es kommt daher zur Ausbildung der großen α -Wolframkörner mit kleineren, kaliumhaltigen Bezirken.

Das Auftreten von zwei "Ausdampfmaxima" beim Hochsintern des Wolframpulvers stützt diese Vorstellung. Das erste

Maximum bei 1400 K entsteht durch Abdampfen der auf der Kornoberfläche haftenden Kaliumverbindungen. Siliciumdioxid und Aluminiumoxid bleiben dabei zurück. Bei etwa 2000 K beginnt das Versintern der Wolframkörner durch Oberflächendiffusion. Das hierbei freigesetzte Kalium erzeugt das zweite Ausdampfmaximum.

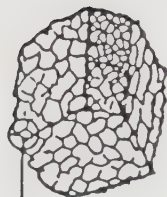
Während des "Dichtsinterns", also der Ausbildung einer Struktur mit geschlossenen Poren bläht sich die α -Wolfram-Matrix unter dem Gasdruck des metallischen Kaliums auf. Es entstehen die Kalium-"Bubbles".

Das vorgeschlagene Modell hat sich bereits bei der Interpretation bisher nicht verstandener Produktionszusammenhänge und bei der Anwendung auf scheinbar widersprüchliche Literaturergebnisse als tragfähig erwiesen.

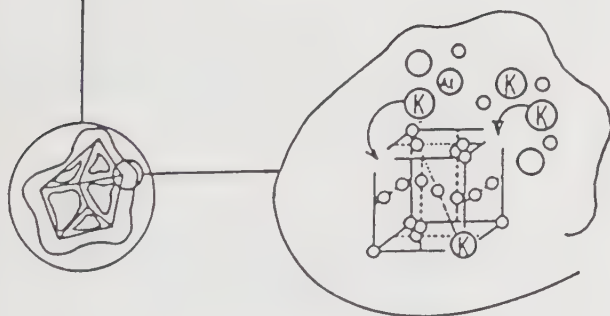
Viele Fragen bleiben jedoch offen. Die Hochtemperaturchemie beim Sintervorgang und das Verhalten von Silicium und Aluminium während dieses Prozesses bedürfen dringend der Bearbeitung aus chemischer Sicht.

Durch Anwendung der Massenspektrometrie und vor allem der "schnellen" Röntgendiffraktometrie mit dem ortsempfindlichen Detektor können Erkenntnisse über die Vorgänge beim Sintern gewonnen werden.

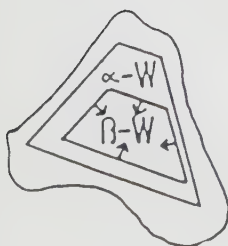
Auch in dieser Arbeit wird deutlich, in welchem Maße die Anwesenheit scheinbar vernachlässigbarer Spuren von "Fremdelementen" den Chemismus einer Reaktion und damit die Eigenschaften des Produktes bestimmt.



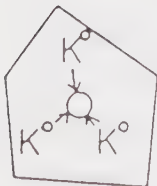
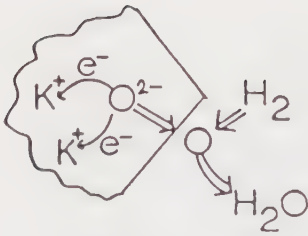
1. Bildung pseudomorpher β -Wolframteilchen aus dotiertem Blauoxid.
Kristallitgröße < 200 nm.



2. Einbau von K^+ , Si^{4+} , Al^{3+} und O^{2-} aus der Schmelze der Wolframosilikate ins β -Wolframgitter.



3. Von außen fortschreitende Umwandlung des β -Wolframs in primäres α -W unter Einbau der sonst im α -W unlöslichen Fremdionen.



4. O^{2-} 'schrumpft' unter e^- -Abgabe, kann jetzt zur Oberfläche diffundieren und reagiert mit H_2 zu H_2O .

Im α -Gitter entsteht atomdisperses, metallisches Kalium.

5. Die entstehenden α -W-Kristallite besitzen wegen der topotaktischen Umwandlung bevorzugte kristallographische Orientierung.

6. Via Salzschnmelzenttransport entsteht unter K^+ -Ausscheidung grobkörniges α -W mit kaliummetallhaltigen α -W-Bezirken.

7. Ab ca. $1300^\circ C$ dampft kaliymhaltige Schmelze ab. (Erstes Ausdampfungs-Maximum)

8. Beim Zusammensintern der α -W-Körner wird weiteres Kalium freigegeben und an den Korngrenzen ausgeschieden und verdampft. (Zweites Ausdampfungs-Maximum)

9. Bei ausreichender Mobilität der W-Atome entstehen unter Ausheilung des α -W-Gitters Kaliumblasen.

Fig. 3.1 Schematische Darstellung der Entstehung von kaliumgefüllten Bläschen.

4. Untersuchungen an Blauoxiden und den

Ammoniumwolframbronzen

4.1. Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 4.

1. Die Röntgenanalyse von industriell hergestellten Blauoxiden ergibt, daß es sich um hexagonale Ammoniumwolframbronzen der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_{3-y}$ mit $x=0,05$ bis $0,1$ und $y<0,05$ handelt.

2. Die Gitterkonstanten betragen $a_0 = 741.3$ pm bis 745.2 pm und $c_0 = 758.0$ pm bis 763.6 pm, wobei der Einbau von Ammoniumionen die Gitterkonstanten verringert.

3. Der von WILKEN /39/ beschriebene Reaktionsverlauf über β -W direkt zum α -W ohne Auftreten einer weiteren oxidischen Phase bei $T < 848$ K wird nicht beobachtet.

Die Reduktion verläuft stets über die Phasen $\text{WO}_{2.9/2.72}$, WO_2 , β -W zum α -Wolfram.

4. Die Reduktion der Bronzen verläuft langsamer als die der Oxide. Die Zwischenprodukte, insbesondere das β -W, sind stabiler. Dotierte Blauoxide werden langsamer reduziert als undotierte.

5. Bei der Reduktion der Bronze unterhalb 900 K sind alle Produkte zum APW pseudomorph. Das Endprodukt ist hier primäres α -Wolfram.

6. Insgesamt sind drei verschiedene α -Wolframspezies zu beobachten; nämlich primäres α -Wolfram, Endprodukt der pseudomorphen Umwandlung, sekundäres, durch CVT entstandenes α -Wolfram und sekundäres Wolfram mit knolligem Aussehen.

7. AWB wandelt sich bei der Reduktion bzw. beim Erhitzen unter Abgabe von Ammoniak und Wasser in einer topotaktischen Reaktion in die oxidische CS-Phase $WO_{2.9/2.72}$ beziehungsweise, in oxidierender Atmosphäre, in WO_3 um. Eine Gleichgewichtseinstellung der oxidischen Phasen wird wegen der hohen Reduktionsgeschwindigkeit nicht erreicht.

8. Die adsorbierte oder in die hexagonalen Kanäle der Bronze eingebaute Kaliummenge beträgt etwa 10% der Dotierzugabe. Für die Ausbildung eines Langkristallgefüges reicht diese Menge nicht aus.

4.2. Einleitung

Hochreines Wolframpulver, wie es zur Glühlampendrahtherstellung benötigt wird, wird aus Scheelit gewonnen.

Das bei der Reinigung des Erzes wichtigste Zwischenprodukt ist das Ammoniumparawolframat APW, das durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt wird. Lange Jahre wurde daraus durch Erhitzen an Luft das gelbe Wolframoxid WO_3 gewonnen, das dann im Wasserstoffstrom reduziert wurde.

Heute wird APW durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, also unter reduktiven Bedingungen, zum sogenannten "Blauoxid" umgesetzt. Obwohl viele Autoren dieses Zersetzungsprodukt als Wolframbronze erkannt haben /38,40,51-54,83,85/, erschienen und erscheinen zahlreiche Veröffentlichungen, in denen das Blauoxid als $\text{WO}_{2.9}$ bezeichnet wird. Das Ammonium wird hier wegen des geringen Gewichtsanteils als "Verunreinigung" übergangen.

Es kann nicht als selbstverständlich vorausgesetzt werden, daß das Blauoxid bei Dotierung und Reduktion das gleiche Verhalten wie die Oxide aufweist.

In der Literatur sind Daten über den Reaktionsverlauf bei Dotierung und Reduktion nicht vorhanden.

Chemische Zusammensetzung, Struktur, Morphologie und Reduktionsablauf werden daher in dieser Arbeit untersucht.

In der Industrie wird das Blauoxid wegen seiner im Vergleich zum WO_3 "höheren Reaktivität" bei der Kaliumdotie-

rung als Ausgangsprodukt zur Wolframherstellung bevorzugt.

Die Ergebnisse von DANNEBERG /50/ über die Adsorption von Kalium an Blauoxid werden unter Berücksichtigung der Bronzenstruktur neu interpretiert und die "Reaktivität" des Blauoxids als Folge der Dotierreaktion gedeutet.

4.3. Experimentelles

4.3.1. Darstellung der Ammoniumwolframbronzen (AWB)

Ammoniumwolframbronzen werden durch Erhitzen von Ammoniumparawolframat-5-hydrat unter Ammoniak bei 570K bis 700K dargestellt.

Der Versuchsaufbau ist in Fig. 4.1 wiedergegeben.

In einem Edelstahlschiffchen (1), das an einem Sackrohr (2) zur Aufnahme eines Thermoelements befestigt ist, wird APW vorgelegt. Der Edelstahlreaktor (3) wird durch einen Röhrenofen beheizt. Die gesamte Anlage kann bis zu den Flaschenventilen (5) der Gasversorgung über die Drehschieberpumpe (6) evakuiert werden. Durch mehrfaches Fluten mit Argon und Evakuieren wird die Luft in der Anlage gegen Inertgas ausgetauscht. Aus einer Lecturebottle (7) wird dann mit dem Flaschenventil am Durchflußmesser 8 ein Ammoniakstrom von $5-7\text{ ml s}^{-1}$ eingestellt und über die Probe geleitet.

Die Aufheizrate beträgt ca. 15K min^{-1} . Die Reaktionstemperatur wird mit einem NiCr/Ni-Thermoelement (9) direkt in der Wolframatschüttung gemessen. Nach Beendigung der Reduktionszeit wird die Probe unter Ammoniak abgekühlt. Der Ammoniak wird dann durch Argon verdrängt und die Probe dem Reaktor entnommen.

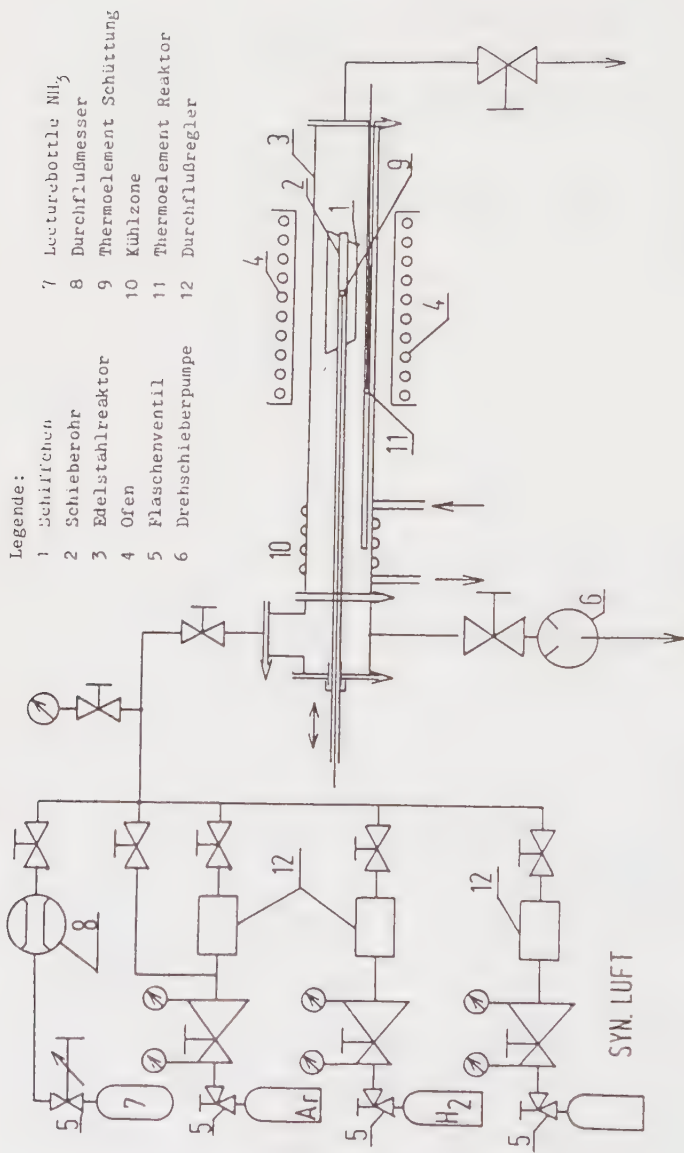


Fig. 4.1 Reduktionsapparatur zur Darstellung von AWB , $\beta\text{-W}$ und dotierten W-Pulvern .

4.3.2. Chemische Analysen

4.3.2.1. Die Ammoniakbestimmung

Die Ammoniumwolframbronze wird in einem Quarzreaktor im schwachen Luftstrom (synth. Luft) langsam auf 870K erhitzt. Den ammoniakhaltigen Gasstrom leitet man in eine mit 0.05 m HCl befüllte Vorlage. Etwa 30 min nach Erreichen der Endtemperatur wird der Luftstrom unterbrochen und die HCl auf ein definiertes Volumen verdünnt. Die Bestimmung des Ammoniakgehalts einer aliquoten Menge erfolgt photometrisch nach dem Nesslerverfahren. Dann wird auf das Gesamtvolumen umgerechnet.

Die Genauigkeit des Verfahrens wird durch die Analyse von Ammoniumwolframat und einer Bronze mit bekanntem Ammoniumgehalt überprüft.

Der relative Fehler beträgt bei

APW : $\pm 0.7\%$ (Mittelwert aus 6 Messungen)

AWB : $\pm 0.6\%$ (Mittelwert aus 9 Messungen)

4.3.2.2. Die gravimetrische Wolframbestimmung als WO_3

In einem offenen Simon-Müller-Ofen wird die Probe im Porzellantiegel 3 h auf 1100K erhitzt, dann 30 min an der

Luft abgekühlt und 2 h im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Wägeform : WO_3

Umrechnungsfaktor : 0.7930

Die Genauigkeit des Verfahrens wird durch Verglühen von Ammoniumwolframat überprüft, das durch Lösen einer bekannten Menge WO_3 in Ammoniak und anschließendem Einengen bis zur Trockene dargestellt wurde.

Relativer Fehler : $\pm 0.5\%$ (Mittelwert aus 5 Messungen)

Korrelationsfaktor mit der unter 4.3.2.3. beschriebenen Methode : 0.981 .

4.3.2.3. Gravimetrische Wolframbestimmung als Oxinat

0.3 g-0.5 g des Präparats werden mit ca. 50 ml 5m KOH und für 15 min zum Sieden erhitzt. Zu dieser stark alkalischen Lösung tropft man 40 ml 0.1m Oxinlösung (0.1 m Oxin, 0.6 m Essigsäure) zu. Die klare Lösung wird mit destilliertem Wasser auf 600 ml aufgefüllt und zum Sieden erhitzt. Unter Rühren wird solange 2m Essigsäure zugetropft bis sich die erste Trübung zeigt. Zur Vergrößerung der ersten Kristalle wird noch 5 min gerührt, dann mit Eisessig pH 4.7-4.9 eingestellt (Indikatorpapier).

Der ausfallende Niederschlag wird bei Raumtemperatur 30 min ausgerührt, über einen Glasfildertiegel G4 abgesaugt und mit insgesamt 100 ml heißem destilliertem Wasser gewaschen. Den grobkörnigen Niederschlag trocknet man bei

393 K bis zur Gewichtskonstanz.

Wägeform : $\text{WO}_2(\text{Ox})_2$

Umrechnungsfaktor : 0.3648

Zur Überprüfung der Genauigkeit des Verfahrens wird WO_3 , dessen Wassergehalt durch Glühen an Luft bei 870 K bestimmt wurde, in NaOH gelöst und das Wolfram als Oxinat ausgefällt.

Probe Nr.	Einwaage WO_3	Auswaage Oxinat	W-Gehalt
1	0.2624 g	0.5620 g	79.12 %
2	0.2952 g	0.6319 g	79.08 %
3	0.2711 g	0.5812 g	79.19 %

WO_3 -Gehalt gem. Analysenblatt (Aldrich) : 79.1 %

WO_3 -Gehalt theoretisch : 79.30 %

4.3.3. Phasenanalytische Untersuchungen

4.3.3.1. Pulverdiffraktometrische Untersuchungen

Die pulverdiffraktometrischen Untersuchungen werden mit einem Zweikreisdiffraktometer der Firma Siemens durchgeführt. Hierzu zerkleinert man das pulverförmige Präparat in einem Achatmörser unter Aceton, dem etwas Mastix als Bindemittel zugesetzt ist und schlämmt möglichst dünn auf einen Glasträger auf. Die so präparierte Probe wird mit Goldpulver als Eichsubstanz bestäubt und in den Probenhalter eingesetzt.

Typische Blendenkombinationen sind Aperturblenden mit 0.4 mm-2 mm und Detektorblenden mit 0.1 mm-0.4 mm Spaltbreite. Der 2θ -Winkelvorschub beträgt bei der Aufnahme der Diffraktogramme meist 1° min^{-1} . Für Detailuntersuchungen werden Winkelgeschwindigkeiten bis zu $1/8^\circ \text{ min}^{-1}$ gefahren.

Bei der genauen Vermessung der (200)- und (002)-Reflexe der Bronzen und zur Linienprofilanalyse der Wolframpulver wird von Hand in $1/100^\circ$ - 2θ -Schritten weitergedreht und die Impulszahl in jeder Winkelposition über 60 s bestimmt.

Die Winkelskala des Goniometers wird nach dieser Methode gegen Gold als Standard geeicht.

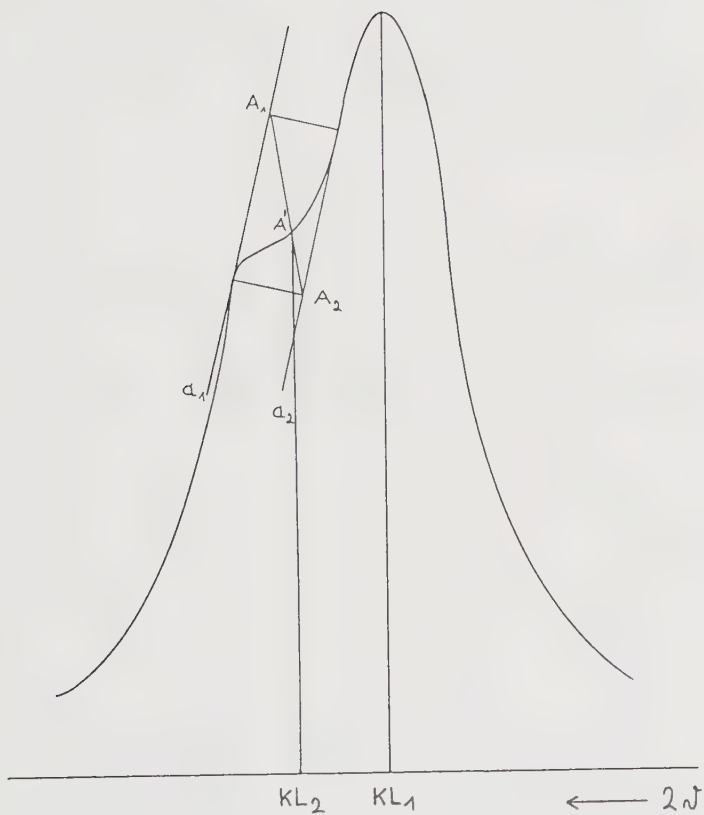


Fig. 4.2 Geometrisches Verfahren zur Bestimmung des KL_2 -Winkels

Alle Messungen werden mit 2fach Ni-gefilterter Cu-Strahlung durchgeführt.

Zur Trennung des KL_1 und KL_2 -Anteils bei Auftreten einer Schulter wird das Linienprofil nach einem geometrischen Verfahren analysiert.

Wie in Fig. 4.2 idealisiert dargestellt, werden beiderseits des grob festgelegten Wendepunktes A zwei zueinander parallele Tangenten a_1 und a_2 so an die Kurve angelegt, daß sie voneinander möglichst großen Abstand besitzen. Von den Berührungspunkten der Tangenten mit der Kurve fällt man die Lote auf die gegenüberliegende Tangente und erhält die Punkte A_1 und A_2 . Die Verbindungslinie A_1A_2 schneidet die Kurve im Punkt A' . Das Lot von diesem Punkt auf die Grundlinie trifft diese in den zum KL_2 -Peak gehörenden Winkelwert. Der Abstand vom KL_1 - zum KL_2 -Winkelwert wird rechnerisch durch Einsetzen der entsprechenden Wellenlängen überprüft.

Das Diffraktogramm dient ausschließlich der Identifizierung der Phasen oder der Reaktionsprodukte und kann hier nicht zur Bestimmung der Gitterkonstanten benutzt werden. Die Veränderung der Netzebenenabstände der AWB durch Ammoniumioneneinbau wird durch die Analyse der Linienprofile der (200)- und (002)-Reflexe bestimmt. Die starke Verbreiterung der Reflexe bei höheren 2θ -Werten verhindert die Auswertung der Diffraktogramme nach einem Gitterparameterverfeinerungsprogramm.

Die Korrelation von Schreiber- und Goniometervorschub

wird durch die Aufnahme eines Goldeichdiagramms bestimmt.
Als Bezugspunkt dient der (111)-Reflex bei $38,19^\circ = 2\psi$.

Die Ergebnisse sind in der Fig. 4.3 zusammengefaßt.
Danach liegt der Fehler durch den Gangunterschied und die Messanordnung weit unter der erreichbaren Ablesegenauigkeit bei den Diffraktogrammen.

hkl	$2\psi_{\text{theor.}}$	$2\psi_{\text{gem}}$	$d_{\text{theor.}}$ [pm]	d_{gem} [pm]	Korrelations- faktor
111	38.19	-	235.46		
200	44.30	44.49	203.91	203.46	.9978
220	64.58	64.69	144.19	143.97	.9985
311	77.57	77.65	122.96	122.86	.9991
222	81.73	81.79	117.73	117.66	.9994
400	98.13	98.15	101.96	101.94	.9999
331	110.83	110.89	93.56	93.55	.9998
420	115.27	115.39	91.19	91.13	.9993
422	135.42	135.45	83.25	83.24	.9999

Fig. 4.3 Bestimmung des Gangunterschiedes von Goniometer und Schreiber

Verwendete Konstanten:

CuKL_1 : 154.051 pm a_0 (Au) : 407.82₅ pm

Der Ablesefehler bei der Auswertung der Diffraktogramme von Bronzen oder Blauoxiden beträgt unter ungünstigen Bedingungen im niedrigen Winkelbereich bis zu $\pm 0.1^\circ = 2\lambda$. Bei 10° entspricht dies einem Fehler von ± 10 pm.

4.3.3.2. Die Identifizierung der Reduktionsprodukte

Über den Verlauf der Reduktion von $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$ liegen bisher nur sehr wenige Ergebnisse vor. Zur Untersuchung der Reduktionskinetik ist es jedoch unerlässlich, die auftretenden Spezies zu kennen. In Vorversuchen wird daher das Intensitätsverhältnis I/I_0 des (200)-Reflexes der AWB als Reaktionslaufzahl verwendet. Unter entsprechenden Reduktionsbedingungen hergestellte Proben werden röntgenographisch charakterisiert und der Gehalt der einzelnen Phasen abgeschätzt.

Die Konzentrations-Zeit-Kurven dieser Verbindungen werden aufgenommen. Hierzu wird in der unter 4.3.1. beschriebenen Apparatur etwa 5 g AWB in dem Schiffchen (1) vorgelegt und in die Abkühlzone (10) gebracht. Durch abwechselndes Evakuieren und Fluten ersetzt man die Luft in der Apparatur durch Argon. Anschließend wird der Ofen etwa 30 K über die gewünschte Temperatur aufgeheizt. Die Temperatur im Reaktor läßt sich mit dem Thermoelement (11), die in der Bronzenschüttung mit dem Thermoelement (9) messen. Das Argon wird durch Wasserstoff ersetzt und das Schiffchen mit dem Thermoelement rasch in die Heizzone geschoben. Nach Beendigung der Reaktion flutet man mit Argon und zieht die Probe in die Abkühlzone. Nach dem Abkühlen wird dem Schutzgas bis zu 2% Luft zudosiert, um entstehendes pyrophores β -Wolfram und α -Wolfram zu passi-

vieren. Nach etwa 30 min ist die Probe luftbeständig und wird dem Reaktor entnommen.

Alle Proben sind blau bis grau gefärbte Pulver ohne erkennbaren kristallinen Habitus. Bei höherer Temperatur hergestelltes Wolfram ist zum Teil selbstentzündlich, falls es nicht in der beschriebenen Weise passiviert wird.

4.3.4. Kinetische Untersuchungen mit der Hochtemperaturbeugungseinrichtung (HTBE)

Zur Durchführung der kinetischen Untersuchungen wird eine eigens entworfene und gebaute HTBE (Fig. 4.4 und 4.5) erprobt und eingesetzt, die so konstruiert ist, daß sie anstelle einer Debye-Scherrer-Kamera auf eine gängige Röntgenapparatur aufgesetzt werden kann. Ein Geiger-Müller-Zählrohr wird auf einen, für die zu untersuchende Substanz charakteristischen 2ψ -Braggwinkel eingestellt und die Änderung der Zählrate beim Reaktionsfortschritt mit einem x,t-Schreiber registriert.

Trägt man mit einem x,y-Schreiber die Thermospannung des Ofenthermoelements in x-Richtung und die Impulsrate in y-Richtung auf, erhält man Temperatur-Konzentrations-Diagramme, die Aussagen über die Umwandlungstemperaturen liefern. Durch Auftragen der Impulsrate gegen die Zeit werden die Umwandlungs- bzw. Reaktionsgeschwindigkeit ge-

messen.

Die Apparatur ist gasdicht. Der Reaktionsverlauf von Gas-Festkörperreaktionen kann daher in situ verfolgt werden.

4.3.4.1. Aufbau der HTBE

Die Beugungseinrichtung (Fig. 4.6) besteht aus einem zylindrischen Aluminiumgehäuse (2) ($\phi_{\text{au\ss en}} = 114.59 \text{ mm}$) mit einem zentrischen Ansatz zur Befestigung in einem Debye-Scherrer-Kamerahalter. Längs des Umfangs ist ein 85° umspannendes, 15 mm breites Fenster eingefräßt, das durch eine dünne Mylarfolie verschlossen ist. Gegenüber der unteren Kante des Fensters ist eine Lochblende (1) angebracht, die als Beleuchtungsapertur dient. Auf einem drehbaren Halter (4), (5) können verschiedene Kleinöfen (6) befestigt werden, in dieser Anordnung ein Kupferblockofen. Die Ofentemperatur wird entweder mit einem Thermoelement (7) oder mit einem optischen Pyrometer bestimmt. In der Rückwand des Gehäuses befinden sich die Strom- und Thermoelementdurchführungen. Der Apparat ist mit einem O-ringgedichteten Deckel verschlossen, der mit Anschlüssen für die Gaszufuhr und -abfuhr versehen ist. Die Abwärme wird durch wassergekühlte Kupferbleche an Deckel und Rückwand abgeführt. Bei Bedarf kann zum Schutz der Mylarfolie ein Strah-

lungsschutzblech in das Gehäuse eingesetzt werden.

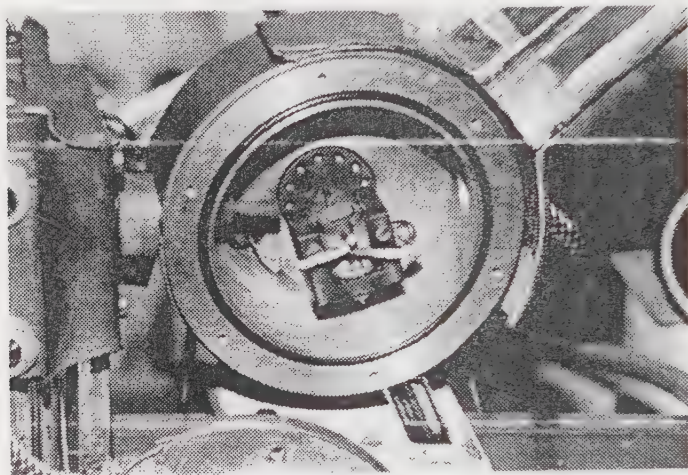


Fig. 4.4 Hochtemperatur-Beugungseinrichtung mit Kupferblockofen

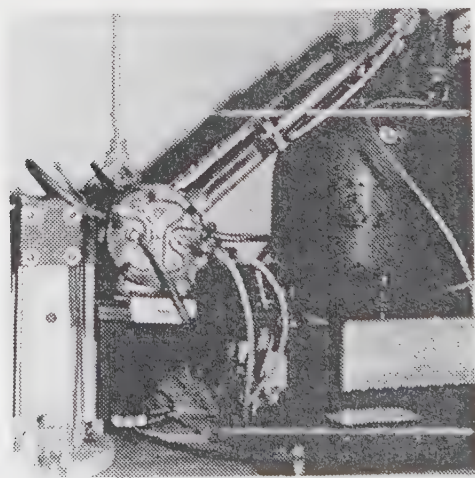


Fig. 4.5 Verschlussene HTBE mit Gasversorgung und Kühlung

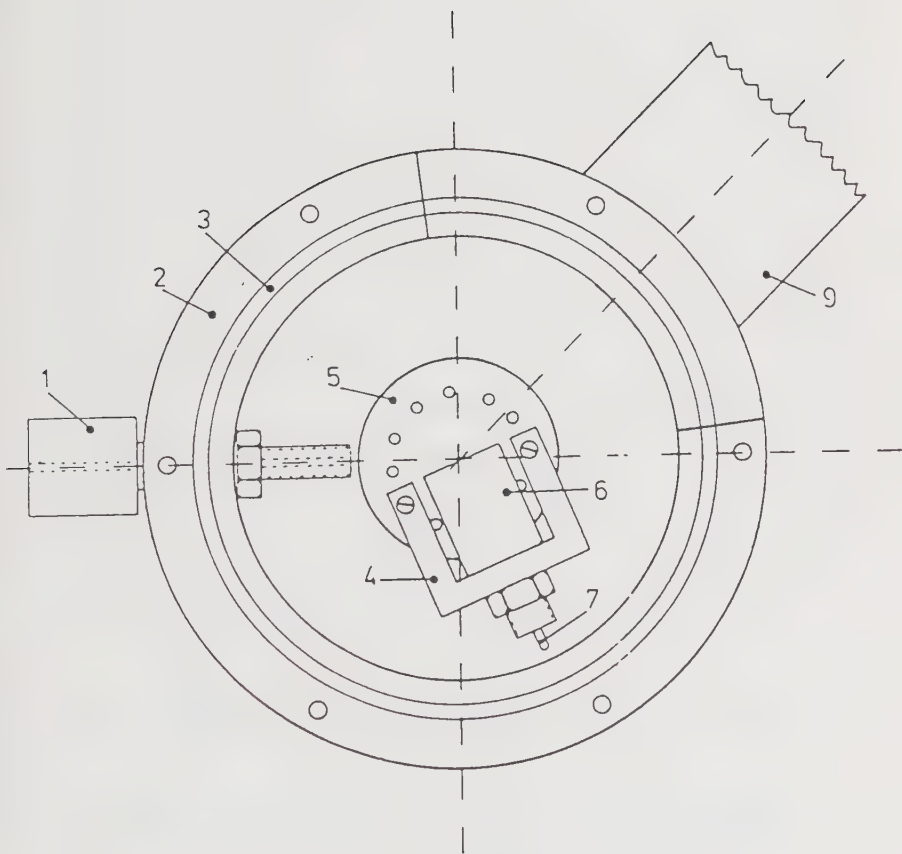


Fig. 4.6 Skizze der Hochtemperatur - Beugungs-
einrichtung

Der Detektor mit dem Blendensystem ist an einem schwenkbaren Arm (9) befestigt. Mit Hilfe einer Millimeterskala auf der Außenseite des Gehäuses ($1 \text{ mm} = 1^\circ 2'$) kann der entsprechende Braggwinkel eingestellt werden. Die genaue Justierung erfolgt durch Eichung mit der entsprechenden Verbindung. Bei der verwendeten Detektoranordnung ist die Auflösung besser als 0.1° und in Verbindung mit der beschriebenen Justierung für die Anforderungen dieser Arbeit ausreichend. Je nach Intensität des verwendeten Reflexes werden etwa 200 mg der Substanz benötigt. Die nahezu gravitationssymmetrische Anordnung ermöglicht eine bequeme Untersuchung von Pulvern.

Zum Schutz des Bedieners gegen Röntgenstrahlung ist die ganze Apparatur mit einem 1 mm starken Bleiblech ummantelt.

Als Strahlung dient Ni-gefilterte Cu-Strahlung.

4.3.4.2. Versuchsdurchführung

Mit der Eichsubstanz wird die Winkellage des Detektors und des Heiztisches optimiert.

Nach Einbringen des Blauoxids oder der Bronze wird die Apparatur verschlossen. Bei geöffnetem Röhrenfenster wird mit Argon gespült und so lange mit Wasserstoff geflutet, bis die Impulszählrate konstant bleibt. Durch Aufheizen auf

die Versuchstemperatur bestimmt man in Vorversuchen die zu erwartende Intensitätsänderung. Die Meßeinrichtung wird so eingestellt, daß die volle Schreiberbreite genutzt wird. Nach Einbringen einer neuen Probe heizt man den Ofen mit voller Leistung auf und regelt kurz vor Erreichen der erforderlichen Temperatur die Heizleistung zurück. Durch dieses Verfahren erzielt man hohe Aufheizgeschwindigkeiten und vermeidet das Überhitzen der Probe.

Bei Wahl einer geeigneten Zeitkonstanten kann die Ansprechzeit der Registriereinrichtung so kurz gewählt werden, daß auch schnelle Festkörperreaktionen ($t_{1/2} = 60$ s) verfolgt werden können.

In Fig. 4.7 sind die verwendeten 2θ -Winkel angegeben.

Reaktions- produkte	2θ - Winkel bei		JCPDS-Nr.
	$(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$	H_2WO_4	
$(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$	27.9	---	eig. Mess.
H_2WO_4	----	25.6	19-1418
$\text{WO}_{2.9-2.72}$	40.8	40.8	5-0396
WO_2	25.8	25.8	5-0431
B-W	44.9	44.9	2-1138
-W	73.3	58.1	4-0806

Fig. 4.7 2θ -Winkel der in der HTBE untersuchten Substanzen.

4.4. Ergebnisse

4.4.1. Probenzusammensetzung

Bei der Reduktion von APW unter 720 K im Wasserstoffstrom entstehen dunkelblaue, geruchlose, körnige Substanzen ohne erkennbare kristalline Gestalt. Im REM findet man derbe, stark zerklüftete Teilchen unterschiedlichster Größe und Gestalt. Die Teilchen sind zum APW pseudomorph.

In Fig. 4.8 sind die Analysewerte der verwendeten Proben zusammengestellt. In der Spalte ' Gew.% ' ist der vermutliche Wassergehalt angegeben. Der direkte Nachweis wird nicht geführt. Die industriell hergestellten Blauoxide wurden von der Firma OSRAM GmbH zur Verfügung gestellt. Sie unterscheiden sich weder im Aussehen noch im Kristallhabitus von den selbst hergestellten Bronzen.

Probe	Gew.% Ni_3	Gew.% WO_3	Δ Gew.%	Herstellung
AWB P 26	0.64	99.24	0.12	Durchstoßofen
AWB P 54	0.69	99.19	0.12	$T = 720 \text{ K}$
AWB P 88	0.58	99.45	0.07	$t_{\text{Red}} = 4 \text{ h}$
AWB P 118	0.71	99.20	0.09	Wasserstoffatm.
AWB P 146	0.68	99.22	0.10	
AWB P 168	0.65	99.32	0.03	
AWB P 200	0.50	99.45	0.05	
AWB P 238	0.61	99.31	0.08	
AWB P 270	0.77	99.23	0.00	
AWB P 284	0.77	99.20	0.03	
AWB P 334	0.62	99.34	0.04	
AWB P 356	0.65	99.25	0.10	
AWB P 951	0.58	99.40	0.02	
AWB 1	0.65	99.33	0.02	$T = 700 \text{ K}, t = 5 \text{ h}$
AWB 2	2.02	97.93	0.05	$T = 590 \text{ K}, t = 4.2 \text{ h}$
AWB 3	1.31	98.63	0.06	$T = 620 \text{ K}, t = 3.6 \text{ h}$
AWB 4	0.68	99.31	0.01	$T = 700 \text{ K}, t = 3.6 \text{ h}$
AWB 5	0.77	99.21	0.02	$T = 650 \text{ K}, t = 5 \text{ h}$
AWB 6	0.95	99.01	0.04	$T = 620 \text{ K}, t = 5 \text{ h}$

Fig. 4.8 Zusammensetzung und Herstellungsbedingungen der verwendeten Proben.

4.4.2. Vergleichende phasenanalytische Untersuchungen an AWB und Blauoxiden.

Die d-Werte der Ammoniumwolframbronzen $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$ mit $x = 0.33$ und 0.25 sind aus der Literatur bekannt /54, 68, 85/. Die Bronzen besitzen hexagonale Struktur und gehören der Raumgruppe $P62_m$ an.

Die Blauoxide werden von vielen Autoren als $\text{WO}_{2.9}$ bezeichnet. Speziell Arbeiten aus dem werkstoffwissenschaftlichen Bereich berücksichtigen die Bronzenstruktur dieser Produkte nicht.

Durch die Röntgenphasenanalyse wird die Zusammensetzung von 12 Blauoxiden geklärt. Als Vergleichssubstanzen dienen Ammoniumwolframbronzen mit unterschiedlichem Ammoniumgehalt (AWB 1-AWB 6) und monoklines $\text{WO}_{2.9}$. Andere Oxide werden unter den Herstellungsbedingungen der Blauoxide nicht nachgewiesen. In Fig. 4.9 sind die Diffraktogramme von AWB 3, P 54 und des $\text{WO}_{2.9}$ dargestellt. Man erkennt, daß bei den ersten beiden Proben die gleiche Verbindung vorliegt, die sich deutlich vom $\text{WO}_{2.9}$ unterscheidet. Dies trifft auch auf alle anderen Bronzen- und Blauoxidproben zu. Das Diffraktogramm des $\text{WO}_{2.9}$ kann von den anderen leicht unterschieden werden. Der (218)-Reflex des Oxids mit 70% relativer Intensität kann für eine Abschätzung des Oxidgehalts der Blauoxide herangezogen werden.

Durch Vermengen von $\text{WO}_{2.9}$ und AWB 3 in verschiedenen

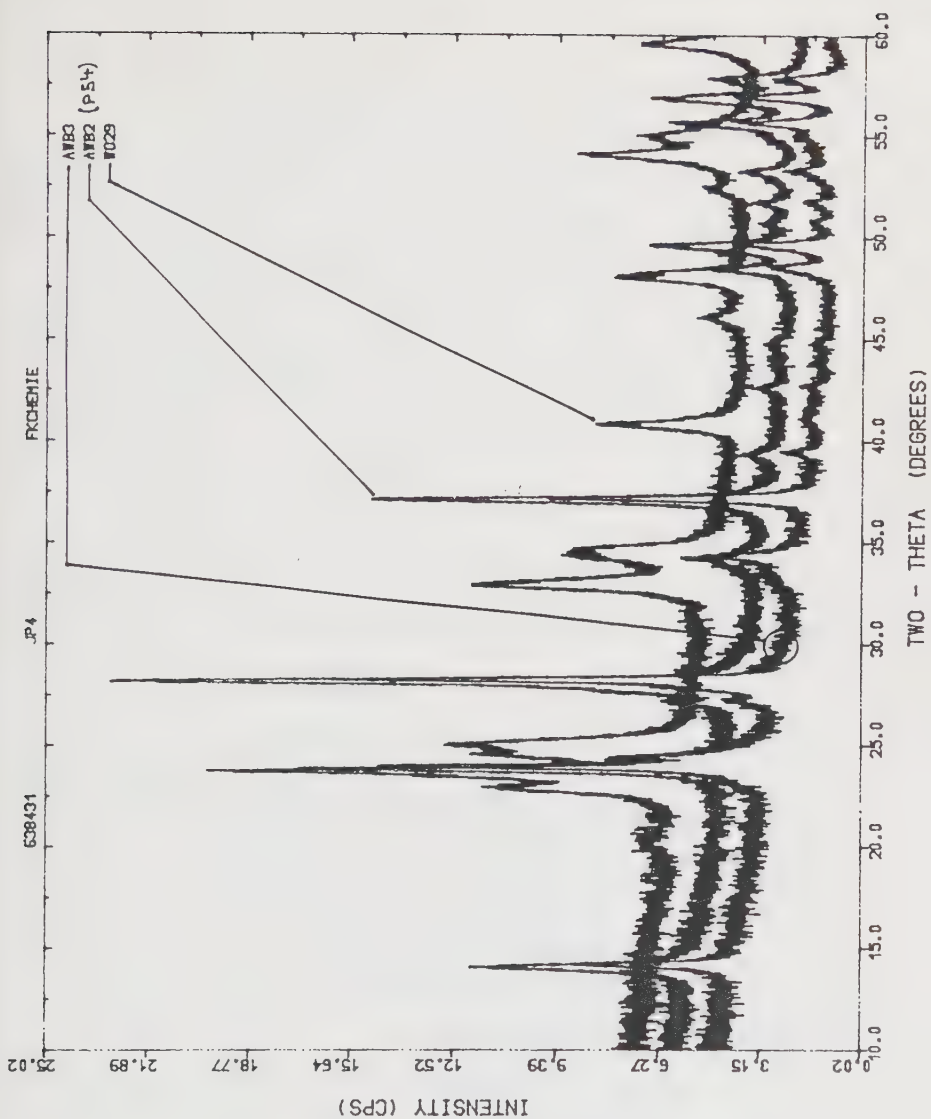


Fig. 4.9 Pulverdiffraktogramme von Blauoxid P 54,
AWB 3 und Wolframoxid $\text{WO}_{2.9}$

Gewichtsverhältnissen werden Eichproben hergestellt, aus deren Diffraktogrammen eine Eichkurve erstellt wird.

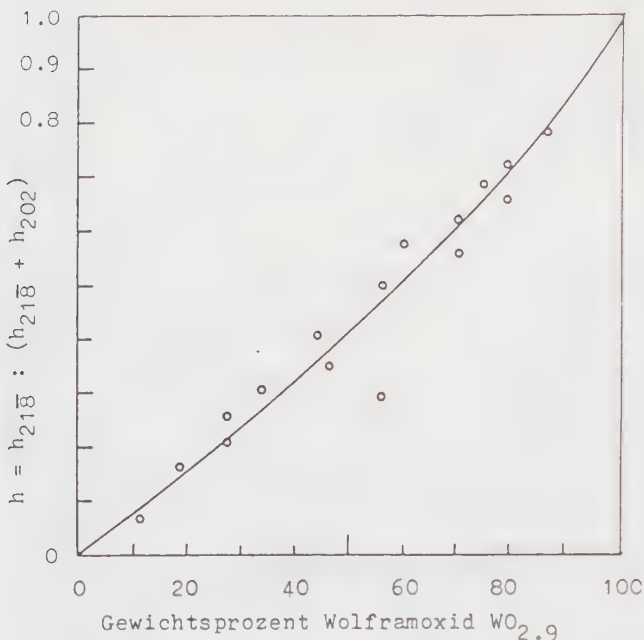


Fig. 4.10 $h_{21\bar{8}} : (h_{21\bar{8}} + h_{202})$, aufgetragen vs. $WO_{2.9}$ -Gehalt eines Oxid-Bronzengemenges.

Hierzu trägt man den Quotienten

$$h = \frac{h_{(21\bar{8})}}{h_{(21\bar{8})} + h_{(202)}}$$

gegen den $WO_{2.9}$ -Gehalt in Gew.% auf, wobei $h_{(21\bar{8})}$ und $h_{(202)}$ die Höhe des $(21\bar{8})$ -Reflexes von AWB bzw. des (202) -

direkt aus der Graphik abgelesen werden (Fig. 4.10). Die Nachweisgrenze liegt bei etwa 5 Gew.% $\text{WO}_{2.9}$.

Weitere Phasen wie H_xWO_3 ($x = 0.1, 0.25, 0.5$) /69/, WO_3 , $\text{WO}_{2.72}$ und WO_2 sind nicht nachweisbar.

Die Gitterkonstanten der hexagonalen Bronzen variieren mit dem Ammoniumgehalt. Wie bereits erläutert können die Gitterkonstanten der Blauoxide nicht in der üblichen Weise mit ausreichender Signifikanz ermittelt werden. Daher werden die Netzebenenabstände der (200)- und (002)-Gitterebenscharen durch Messung und graphische Auswertung des Linienprofils nach 4.3.3.1. ermittelt. Die Ergebnisse sind in Fig. 4.11 zusammengestellt.

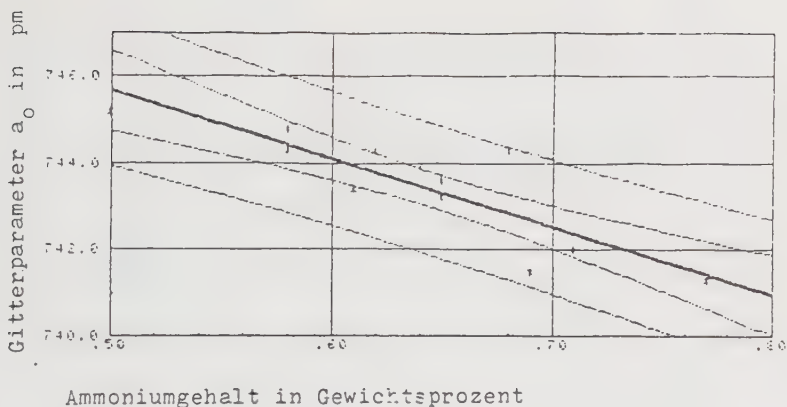
Trägt man die Gitterparameter a_0 und c_0 als Funktion des Ammoniumgehaltes auf (Fig. 4.12 u. 4.13), dann erkennt man, daß das Gitter durch den Ammoniumeinbau kontrahiert wird.

In dieser Darstellung sind außer den Wertepaaren und der Ausgleichsgeraden noch folgende Bereiche markiert:

- a) Das enge Band um die Ausgleichsgerade stellt den 95%-Vertrauensbereich für den y -Mittelwert an einer Stelle x dar, d. h. den Bereich, in dem die Ausgleichsgerade mit 95% Sicherheit liegt.
- b) Das weite Band, das u. U. nicht vollständig dargestellt ist, markiert den 95%-Streubereich für y . Hier sind mit dieser Wahrscheinlichkeit weitere Meßwerte zu erwarten.

Probe	Gew.% NH_3	$d_{(002)}$ [pm]	$d_{(200)}$ [pm]
AWB P 26	0.64	381.0(4)	322.1(2)
AWB P 54	0.69	380.1(4)	321.1(5)
AWB P 88	0.58	381.5(3)	322.3(9)
AWB P 118	0.71	379.9(0)	321.3(2)
AWB P 146	0.68	380.4(8)	322.3(5)
AWB P 168	0.65	380.6(8)	321.8(3)
AWB P 200	0.50	381.7(7)	322.7(4)
AWB P 238	0.61	381.1(4)	321.9(9)
AWB P 270	0.77	379.0(4)	321.0(2)
AWB P 284	0.77	379.1(2)	321.0(5)
AWB P 334	0.62	380.9(5)	322.3(6)
AWB P 356	0.65	380.8(5)	322.0(0)
AWB P 951	0.58	381.7(6)	322.5(7)

Fig. 4.11 Netzebenenabstände der (002)- und (200)-Ebenen verschiedener Blauoxide



KORRELATIONS DATEN

=====

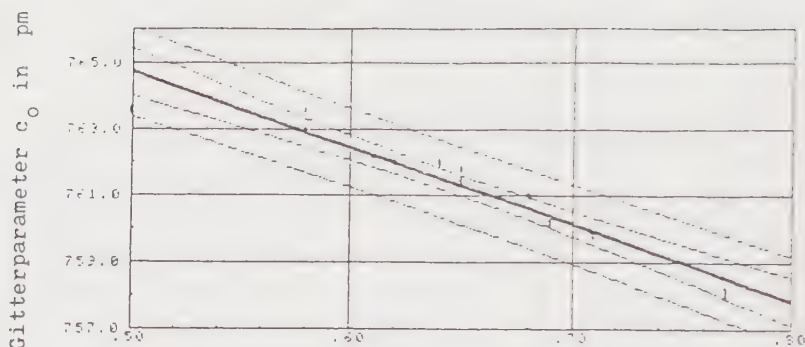
Anzahl Punkte	N= 13
Korrelationskoeffizient	$R_{XY} = -0.99254$
Prüfgrösse	$TAU = 6.2246$
Wahrscheinlichkeit für Existenz einer Korrelation	$P(TAU) = .99994$

Ausgleichsgerade $Y=AX+B$:

Anstieg	$A = -15.759$
mittlerer Fehler	$S(A) = 2.5318$
Achsenabschnitt	$B = 753.95$
mittlerer Fehler	$S(B) = 1.5551$
mittleren Abstand der Punkte von der Ausgleichsgeraden	$SMY = .56539$

Prüfgrösse	$TAUB = 455.32$
Wahrscheinlichkeit, dass $B \neq 0$	$P(TAUB) = 1$

Fig. 4.12 Gitterparameter a_0 der Blauoxide vs. Ammoniumgehalt.



Ammoniumgehalt in Gewichtsprozent

KORRELATIONS DATEN

=====

Anzahl Punkte	N= 13
Korrelationskoeffizient	$R_{XY} = -.95275$
Prüfgrösse	$TAU = 11.809$
Wahrscheinlichkeit für Existenz einer Korrelation	$P(TAU) = 1$

Ausgleichsgerade $Y = AX + E$:

Anstieg	$A = -22.933$
mittleren Fehler	$S(A) = 1.8411$
Achsenabschnitt	$E = 756.19$
mittleren Fehler	$S(E) = 1.2637$
mittleren Abstand der Punkte von der Ausgleichsgeraden	$SKY = .51284$

Prüfgrösse	$TAUB = 611.32$
Wahrscheinlichkeit, dass $B \neq 0$	$P(TAUB) = 1$

Fig. 4.13 Gitterparameter c_0 der Blauoxide vs. Ammoniumgehalt.

4.4.3. Röntgenphasenanalyse und Struktur der Reaktionsprodukte

Die Herstellungsbedingungen und die Phasenzusammensetzung sind in Fig. 4.14 zusammengefaßt. Unbekannte Phasen treten nicht auf.

Probe	Reduktions-		I/I_0 (200) _{AUB}	Reaktionsprodukte (neben $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$)
	temperatur K	dauer s		
1	750	350	0.7	$\text{WO}_{2.9}$ (H)
2	750	800	0.5	$\text{WO}_{2.9}$ (H), $\text{WO}_{2.72}$ (N), $\beta\text{-W}$ (S)?
3	800	130	0.7	$\text{WO}_{2.9}$ (H), $\text{WO}_{2.72}$ (N)
4	800	300	0.4	$\text{WO}_{2.9}$ (H), $\text{WO}_{2.72}$ (N), $\beta\text{-W}$ (S)?
5	800	700	0.2	$\text{WO}_{2.9}$ (H), $\text{WO}_{2.72}$ (N), $\beta\text{-W}$ (S)
6	800	1600	0.05	$\beta\text{-W}$ (H), $\text{WO}_{2.9}$ (S), WO_2 (S)?, $\alpha\text{-W}$ (S)
7	900	200	0.5	$\text{WO}_{2.9}$ (H), $\text{WO}_{2.72}$ (N)
8	900	300	0.2	$\text{WO}_{2.9}$ (H), $\text{WO}_{2.72}$ (N), $\beta\text{-W}$ (S)?
9	900	1200	0.05	$\beta\text{-W}$ (H), $\alpha\text{-W}$ (N), $\text{WO}_{2.9}$ (S)?

(H) : Hauptbestandteil (>25%), (N) : Nebenbestandteil (>10%), (S) : Spur (<10%)

Fig. 4.14 Herstellungsbedingungen und Phasenzusammensetzung.

Die quantitativen Angaben sind Abschätzungen aufgrund der Peakintensität und der Mengenanteile bei der Betrachtung im Lichtmikroskop und dienen nur zum Anhalt.

Die Phasen $WO_{2.9}$ und $WO_{2.72}$ können hier nicht unterschieden werden. Dies beruht darauf, daß das Gitter durch die Reduktion stark gestört ist und die Reflexe entsprechend stark verbreitert sind. Das Zusammenfallen der intensivsten Reflexe erschwert die Identifizierung.

Eine Unterscheidung dieser Phasen ist jedoch hier auch nicht sinnvoll, da beide CS-Struktur besitzen und sich nur in der Anzahl der Scherebenen unterscheiden. Bei den verhältnismäßig niedrigen Reaktionstemperaturen reicht die Reduktionszeit zur Bildung der beiden thermodynamischen Gleichgewichtsphasen nicht aus. Hierzu werden um ca. 300 K höhere Temperaturen und Temperzeiten um 24 h benötigt /59/.

Nach Einstellen des Gleichgewichts sind die Phasen im Lichtmikroskop aufgrund ihrer Farbe gut unterscheidbar.

Bei den Reduktionsprodukten können neben den metallisch-grauen Teilchen des α - und β -Wolframs, die bei Auftreten von WO_2 auch braun gefärbt sind, nur die schwarz-blauen Teilchen des Ausgangsproduktes beobachtet werden, die allerdings Bezirke enthalten, die kräftig dunkelblau bis blauviolett gefärbt sind. Im Pulverdiffraktogramm zeigen solche Proben die Reflexe von $WO_{2.9}/WO_{2.72}$ und von $(NH_4)_xWO_3$.

Mit Ausnahme der bei 900 K und darüber hergestellten Proben sind alle Reaktionsprodukte zur Bronze und damit

sogar zum APW pseudomorph (Fig. 4.15).

Die 50-200 μm großen Teilchen bestehen aus versinterten, 0.2 - 1 μm starken und bis 5 μm langen Teilchen, die aus den noch kompakteren Bereichen entstehen, die im Lichtmikroskop als schwarzblaue Flecken sichtbar sind.

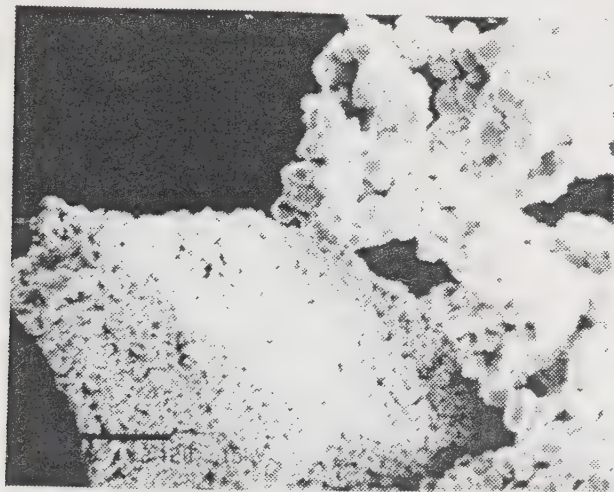


Fig. 4.15 Zum APW pseudomorphes α -Wolfram wandelt sich in sekundäres α -W um.

Die einzelnen Phasen wachsen bei pseudomorphen Umwandlungen topotaktisch aufeinander auf. Elektronenbeugungsexperimente zeigen, daß die β -W-Teilchen, die ebenfalls Pseudomorphe des APW sind, eine stark ausgeprägte kristallographische Verzugsrichtung besitzen, obwohl sie aus einigen tausend Kristalliten bestehen.

Die orientierte Umwandlung führt vermutlich zur Ausbildung einer Zone, wie sie in Fig. 4.16 dargestellt ist. BURSILL /60/ zeigte, daß eine solche Anordnung zur Bildung von Lamellen der hexagonalen Bronze in einer WO_3 -Matrix führt. Diese Lamellen werden zum Ausgangs- oder Endpunkt der CS-Ebenen.

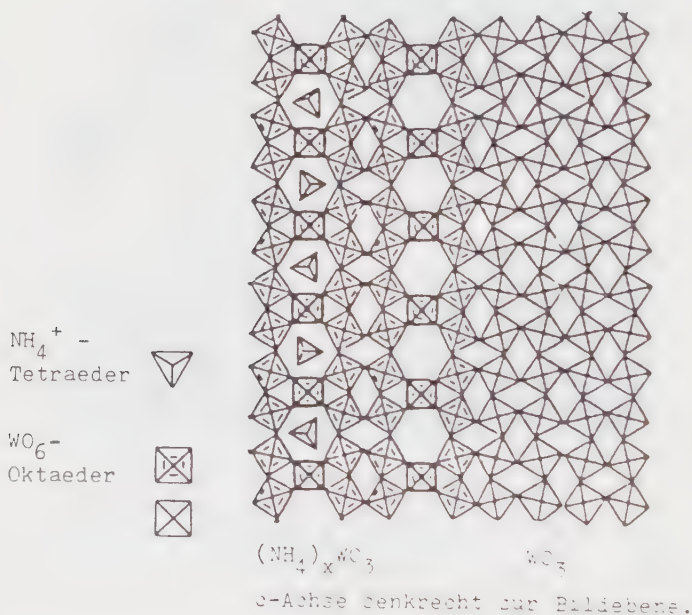


Fig. 4.16 Die hexagonale Ammoniumwolframbronze wandelt sich unter Ammoniumabgabe in eine oxidierte Phase mit verzerrter ReO_3 -Struktur um.

Ist die Reduktion weit genug fortgeschritten, dann kollabiert das Gitter und die Koordinationszahl des O-Atoms erhöht sich von 2 auf 3. Das entstandene WO_2 besitzt verzerrte Rutilstruktur. Über das Auftreten von CS-Phasen beim WO_2 wurde bisher nichts berichtet; beim Rutil werden sie in vielen Veröffentlichungen untersucht.

Bemerkenswert ist, daß WO_2 bei Anwesenheit von β -W stets gefunden wird. Möglicherweise entsteht es nicht während der Reduktion, sondern beim Passivieren des β -W oder bei der β -W $\rightarrow$ α -W Umwandlung /113, 114/.

Wann und in welcher Menge die Reaktionsprodukte auftreten ist Gegenstand der kinetischen Messungen in 4.4.4.

4.4.4. Reduktionskinetik

Der zeitliche Verlauf der Reduktion wird von der Temperatur, dem Wassergehalt des Wasserstoffes, der Korngröße und der Schütthöhe der Ausgangsverbindung stark beeinflusst.

Weiter ist bekannt, daß die Dotierung sowohl den Reaktionsweg, als auch die Reaktionsgeschwindigkeit verändert.

Am deutlichsten ist der Einfluß des Aluminiums, während sich Kalium und Silicium eher indifferent verhalten.

In dieser Arbeit werden Bildung und Zerfall des $(\text{NH}_4)_x\text{WO}_3$, WO_2 , $\beta\text{-W}$ und $\alpha\text{-W}$ bei verschiedenen Temperaturen und der Einfluß der Dotierung bei 940 K untersucht.

Die gemessenen Kurven sind in den Figuren 4.17 bis 4.20 dargestellt.

Erwartungsgemäß zerfallen die Blauoxide mit steigender Temperatur rascher. So sind nach 300 sec bei 790 K 20%, bei 835 K schon 60% und bei 1050 K bereits über 90% der Blauoxide umgesetzt. Oberhalb 835 K ist die Zersetzung nach spätestens 1600 sec beendet (Fig. 4.17).

Bei niedrigerer Temperatur erfolgt Bildung und Zerfall von WO_2 langsamer (Fig. 4.18). Die Bildung setzt jedoch stets vor der Entstehung des $\beta\text{-W}$ ein (Fig. 4.19). Beide Kurvenscharen zeigen das gleiche Aussehen. Unter 830 K zerfällt $\beta\text{-W}$ so langsam, daß es Hauptprodukt der Reduktion ist.

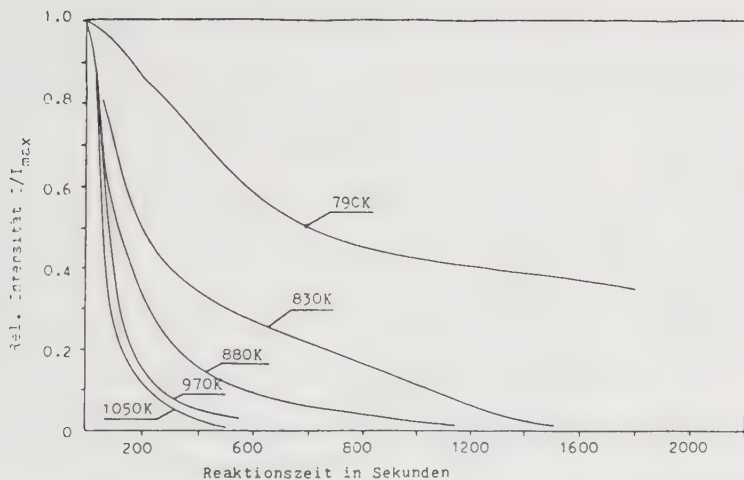


Fig. 4.17 Temperaturabhängigkeit des Zerfalls von Ammoniumwolframbronze unter H_2 -Atmosphäre

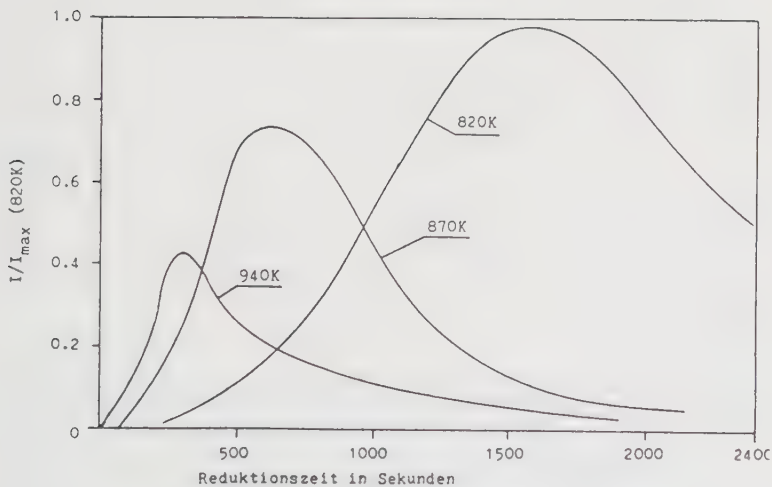


Fig. 4.18 Bildung und Zerfall von WO_2 aus AWB bei verschiedenen Temperaturen

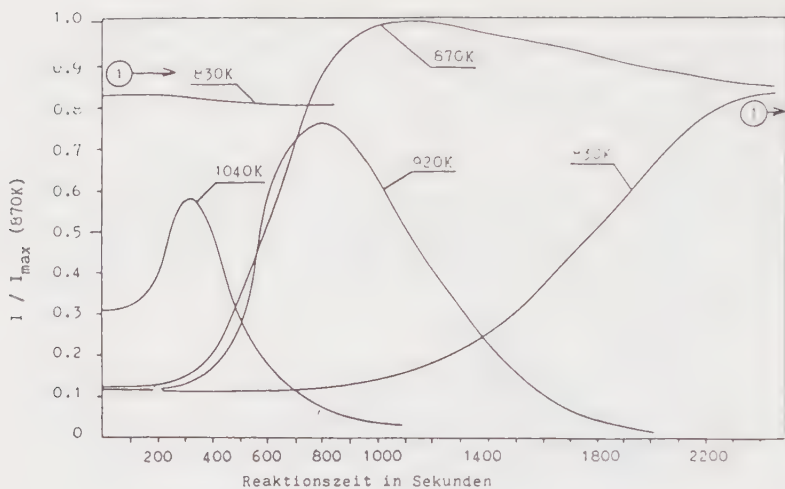


Fig.4.19 Bildung und Zerfall von β -Wolfram aus AWB bei verschiedenen Temperaturen

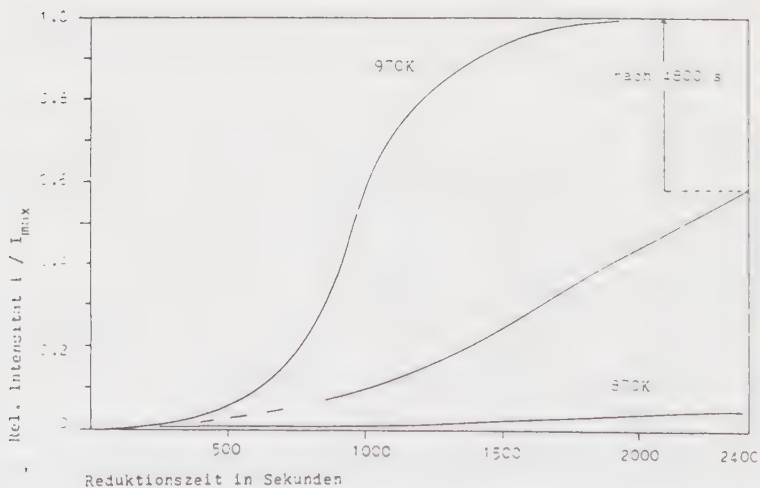


Fig. 4.20 Bildung von α -Wolfram bei der Reduktion einer AWB mit H_2 bei verschiedenen Temperaturen.

WO_2 ist wesentlich weniger reduktionsstabil und zerfällt auch bei dieser Temperatur noch recht schnell. Dennoch bleiben meßbare Mengen zurück und werden erst bei Temperaturen oberhalb 870 K vollständig reduziert. Bildung und Zerfall des β -W erfolgen bei höheren Temperaturen so rasch, daß bei 920 K etwa 30 min, bei 1100 K nur noch 5 min benötigt werden, um die β - α Umwandlung zu 90% Umsatz ablaufen zu lassen. Diese Werte korrelieren sehr gut mit denen für die Bildung des α -Wolframs (Fig. 4.20).

Interessant ist, daß nach den vorliegenden Ergebnissen die Bildung des α -Wolframs bei den in der Industrie üblichen Temperaturen bereits nach weniger als 30 min abgeschlossen ist. Die Verweilzeit beim Fertigungsverfahren beträgt dagegen typisch etwa 8 Stunden!

Durch Dotierung wird die Reduktion verlangsamt (Fig. 4.21 bis 4.23). Mit steigender Temperatur sinkt der Einfluß der Dotierelemente auf die Reaktionsgeschwindigkeit und ist oberhalb 1100 K nicht mehr signifikant.

Die Bildung von α -Wolfram wird durch Dopung verzögert (Fig. 4.23). Nach dem Beginn der Umwandlung verläuft sie jedoch rascher und ist daher bei 940 K etwa zur gleichen Zeit abgeschlossen.

Bemerkenswert ist der Einfluß der Dotiersubstanzen auf den Existenzbereich des β -Wolframs.

Während die Dotierung mit Kalium und Silicium lediglich zu einer Verzögerung der Reduktion führt, bewirkt der Zusatz von Aluminium eine Erhöhung der Temperaturstabilität

des β -Wolframs.

Diesem Umstand kommt beim Verständnis des Dotierprozesses größte Bedeutung zu. Der Einfluß des Aluminiums wurde daher in der Diplomarbeit von H. Zeilinger /95/ ausführlich untersucht.

Dort konnte gezeigt werden, daß die Stabilisierung des β -W auf der Ausbildung einer Oberflächenoxidschicht beruht, die den weiteren Reduktionsverlauf hemmt. Oberhalb 3 % Al-Zusatz wird keine weitere Verbesserung der β -Wolframstabilität erreicht. Legt man eine Kristallitgröße von einigen hundert Nanometern zugrunde, so entspricht diese Menge etwa der zur Ausbildung einer 1 μm dicken Oxidschicht. Andere reduktionsstabile Oxide zeigen ähnliches Verhalten.

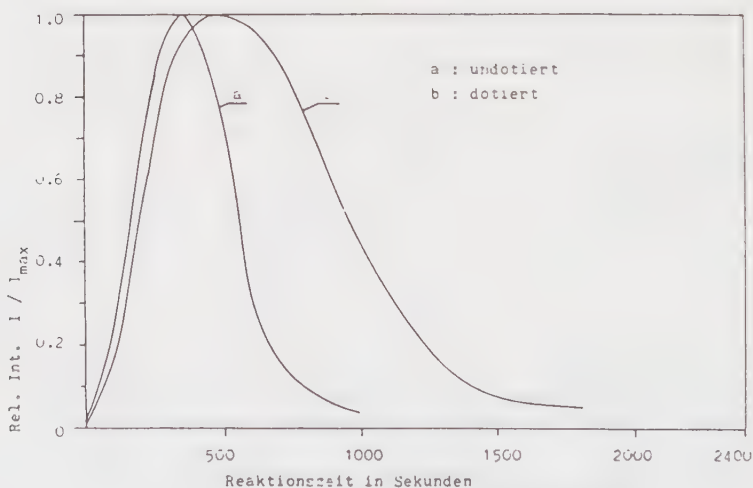


Fig. 4. 21 Bildung und Zerfall von dotiertem und undotiertem WO_2 in H_2 bei 950 K

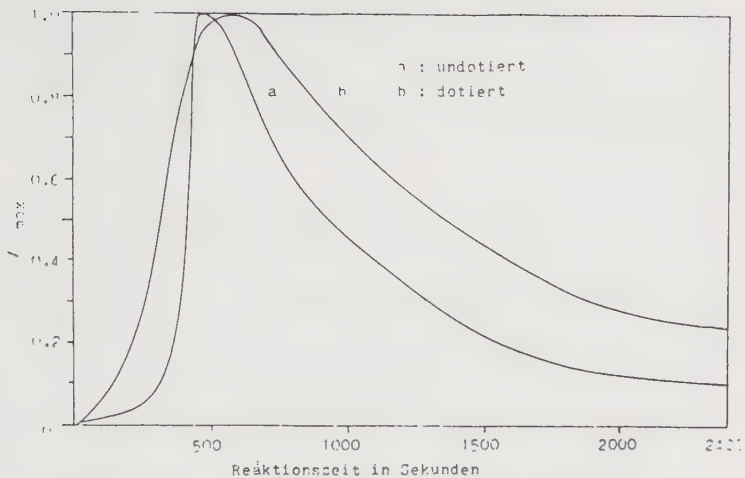


Fig. 4.22 Bildung und Zerfall von dotiertem und undotiertem E-W in H_2 bei 900 K

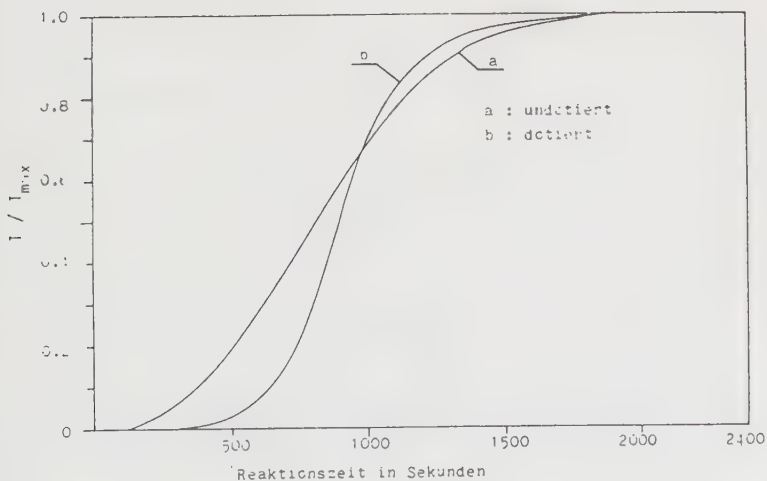


Fig. 4.23 Bildung von dotiertem und undotiertem α -W bei der Reduktion von A'W mit H_2 bei 940 K

Offenbar behindert die Dotierung den Zutritt des Reduktionsmittels H_2 und verzögert auf diese Weise den gesamten Reduktionsverlauf, und zwar um so mehr, je niedriger die Reduktionstemperatur ist.

4.4.5. REM-Untersuchungen zur Morphologie der Reduktionsprodukte.

Die Zwischenprodukte der Reduktion unterhalb 900 K sind alle zum Blauoxid (Fig. 4.24) pseudomorph. Dieses besteht aus 0,01-0,5 mm großen, derben Brocken ohne erkennbaren kristallinen Habitus, die stark zerklüftet und von einer Vielzahl von Spalten durchzogen sind. Die Reaktion erfolgt bevorzugt längs dieser Risse, die bis zum primär entstehenden α -W (siehe Fig. 4.15 und 4.28) erhalten bleiben.

Durch hydrothermalen Transport in einem CO_2/H_2 -Gasgemisch (950 K - 750 K) lassen sich wohlkristallisierte Blauoxide darstellen (Fig. 4.25), die hexagonal-prismatische Gestalt besitzen, bis zu 1 mm lang sind und auf deren Oberfläche sich bei der dotierten AWB Siliciumdioxid als helle körnige Ausscheidung nachweisen läßt. Kalium, wie es bei Bildung einer Kaliumbronze mit EDX auffindbar ist, wird nicht beobachtet. Offenbar ist die Bildung der Ammoniumbronze hier bevorzugt. An der Wandung der Transportampullen tritt Entglasung auf. Hier lassen sich neben Silicium und Wolfram, die mit der energiedispersiven Analyse nur sehr schwer zu trennen sind, erhebliche Mengen Kalium nachweisen.

Makroskopisch macht sich der Fortschritt der Reduktion in einer Farbänderung der Produkte über braun nach grau bemerkbar. Die Beobachtung, daß bei der Betrachtung der Ober-

flächen der noch immer großen Teilchen (Fig. 4.27) Streuung auftritt, legt nahe, daß es sich um Aggregation von Teilchen handelt, deren Abmessungen kleiner als etwa 500 nm sind.

Die REM-Untersuchung zeigt (Fig. 4.26), daß aus noch recht dichten Bezirken beim Reduktionsfortschritt etwa 0,1 bis 1 μm große Teilchen entstehen, die bei Bewahrung der äußeren Form stark zerklüftet sind. Der Reaktionsfortschritt erfolgte längs der beim Blauoxid beobachteten Spalten, die noch deutlicher sichtbar werden. Röntgenographisch ist hier neben WO_2 überwiegend $\beta\text{-W}$ nachweisbar.

Die Umwandlung von β -Wolfram in α -Wolfram vollzieht sich zuerst ohne Änderung der äußeren Gestalt.

Deutlich sind in Fig. 4.28 die extrem zerklüfteten Bereiche des primären α -Wolfram zu erkennen. Diese wandeln sich in die beim Endprodukt zu beobachtenden Kristalle um (Fig. 4.29).

In Kap. 6. wird diese Umwandlung näher untersucht und der Einfluß verschiedener Alkalimetalle auf die Kristallform beschrieben.

Industriell hergestellte Pulver bestehen aus zwei unterschiedlichen kristallinen Spezies. Es werden große, knollige, stark eingerundete und aus mehreren Teilkristallen bestehende Teilchen beobachtet, die polygonale Form besitzen.

Die hochindizierten Begrenzungsflächen sind schlecht ausgebildet.

Daneben findet man geringe Mengen von bis zu 1 μm großen Teilchen mit niedrig indizierten Begrenzungsflächen, die meist würfelige, gut ausgeprägte Gestalt besitzen.

Eine Erklärung für das Auftreten der beiden Kristallformen wird in Kap. 6. gegeben.

Die Kristalle sind stark agglomeriert.

Bei Wolframpulvern, die als Bodenkruste im Schiffchen während der industriellen Reduktion den Prozeß sehr häufig durchlaufen haben (Fig. 4.31), findet man starke Versinterung und Einrundung der Kristallite.

Kristallwachstum tritt jedoch nicht mehr auf. Der Anteil an gut kristallisierten Teilchen scheint geringer.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß erst durch die Umwandlung der primären α -Wolframteilchen in große α -Wolframkristalle die endgültige äußere Form des Reduktionsgutes entsteht und die pseudomorphe Umwandlung beendet wird.

Eine umfassende Interpretation der Vorgänge wird in Kap. 6. gegeben.

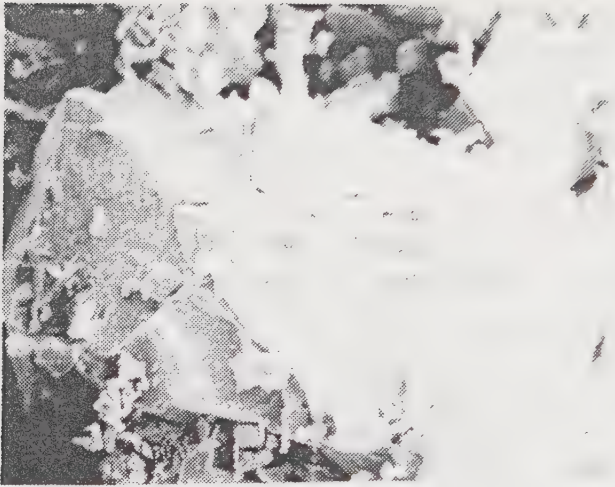


Fig. 4.24 Blauoxid aus industrieller Herstellung (REM, 1000x)

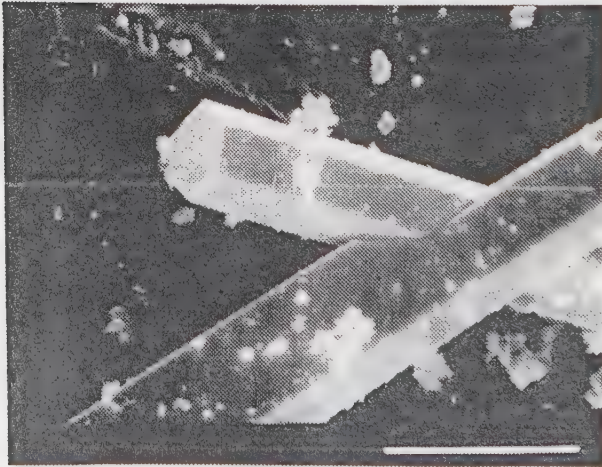


Fig. 4.25 Ammoniumwolframbronze, Einkristalle (REM, 1250x)

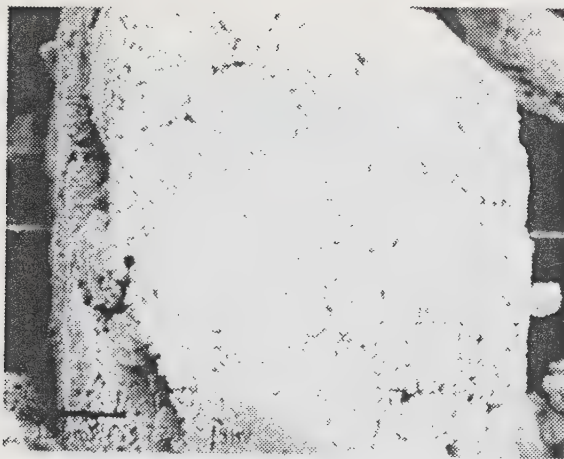


Fig. 4.26 Umwandlung von WO_2 in β -Wolfram
(REM, 1800x)



Fig. 4.27 APW-pseudomorphes β -Wolfram
(REM, 70x)

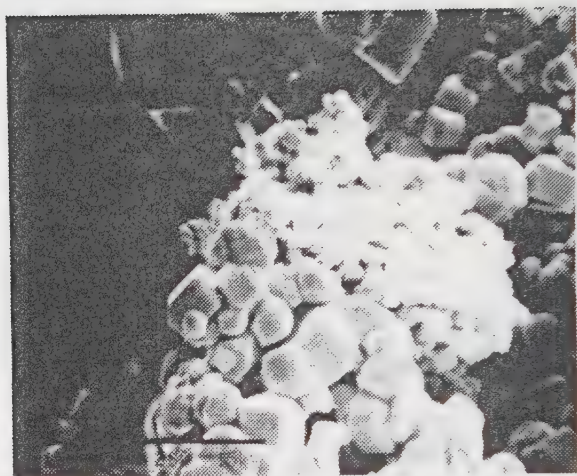


Fig. 4.28 Umwandlung von primären α -Wolfram
in sekundäres α -Wolfram
(REM, 5000x)

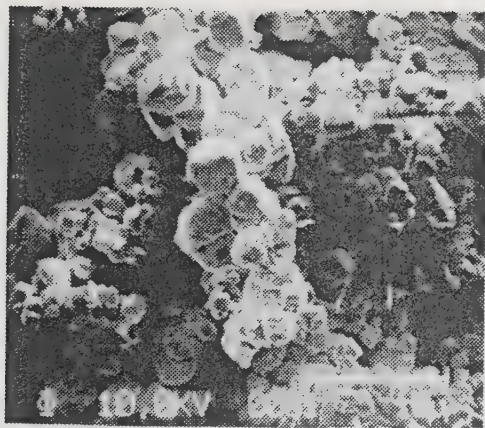


Fig. 4.29 α -Wolfram-Schüttgut (dotiert) aus industrieller Herstellung (REM, 2800x)

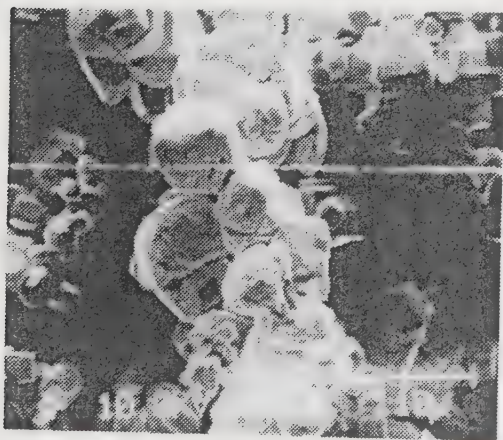


Fig. 4.30 Ausschnitt aus Fig. 4.29 (REM, 5000x)

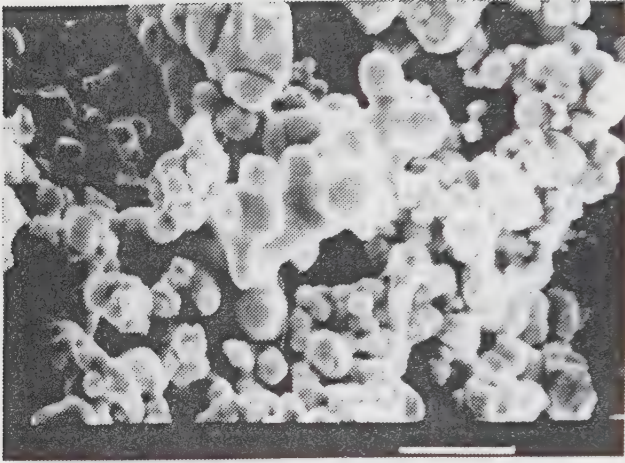


Fig. 4.31 Wolfram-Bodenkruste aus einem Reduktionsschiffchen, mindestens 100 Ofendurchläufe = 800h Temperzeit (REM, 2000x)

4.4.6. Die DANNEBERG-Ergebnisse

DANNEBERG /50/ fand, daß zwischen der Oberfläche der Blauoxide und der absorbierten Kaliummenge ein linearer Zusammenhang besteht. Hieraus leitet sich die Forderung ab, zur Herstellung dotierter Wolframpulver gleichbleibender Qualität Blauoxide mit möglichst großer BET-Oberfläche zu erzeugen.

Die Oberflächenkonzentration des Kalium c_k beträgt hier $67 \mu\text{g m}^{-2}$. Dies gilt nur für die im Drehrohrofen hergestellten Blauoxide. Im Schubofen hergestellte weichen mit c_k -Werten von 94 bzw. $124 \mu\text{g m}^{-2}$ signifikant vom obigen Wert ab.

Als Deutung des Adsorptionsmechanismus wird gegeben, daß Kaliumionen aufgrund ihres kleinen Durchmessers in die Sack- und Kanalporen des Blauoxidpulvers eindringen und an deren Wänden adsorbiert werden.

Die Erkenntnisse über die hexagonale Struktur und die Morphologie des Blauoxids ermöglichen eine genauere Deutung der Danneberg'schen Ergebnisse.

Aus Fig. 4.25 erkennt man, daß der Anteil an (001)-Oberflächen an der Gesamtoberfläche eines AWB-Kristalls bei den gut kristallisierten Laborproben recht gering ist und häufig weniger als 1/10 ausmacht. Obwohl der Anteil der (001)-Oberflächen bei den eher derben Brocken des industriell hergestellten Blauoxids (Fig. 4.24) größer ist, ist auch

hier das Ionenaustauschvermögen der AWB überraschend gering.

Unter der Voraussetzung, daß alle Kaliumionen in die hexagonalen Kanäle der Struktur eingelagert werden, läßt sich die Anzahl der ausgetauschten Ammoniumionen abschätzen:

- Pro cm^2 durchstoßen n Kanäle die (001)-Oberfläche

$$n = \frac{2}{a^2 \cdot 3} = 4,7 \cdot 10^{13}$$

wobei $d_0 = 0,735 \text{ nm}$ ein üblicher Wert für die Gitterkonstante a_0 einer Bronze ist. Die adsorbierte Kaliummenge beträgt nach /50/ typisch etwa $100 \mu\text{g m}^{-2}$. Vernachlässigt man die Adsorption an anderen als den (001)-Flächen, so ergibt diese eine Belegung von $10 \text{ ng cm}^{-2} \text{ K}^+$ entsprechend $2,5 \text{ nmol cm}^2$ oder

$$n_K = 1,5 \cdot 10^{14},$$

wobei n_K die Anzahl der Kaliumionen pro cm^2 bedeutet.

Das Verhältnis

$$n_K : n = 3$$

zeigt, daß pro Kanal etwa 3 Kaliumionen eingelagert werden.

Geht man von einer würfeligen Gestalt der AWB-Teilchen aus, dann sind etwa $1/3$ der Oberfläche (001)-Flächen. Damit steigt die Anzahl der pro Kanal adsorbierten K-Ionen auf etwa 9 an.

Die erhöhte "Reaktivität" des Blauoxids gegenüber dem gelben Oxid beim Dotieren und die Verbesserung des Kaliumeinbaus müssen daher andere Ursachen haben.

Ein Ionenaustausch NH_4^+ mit den $\text{Al}(\text{OH}_2)_6^{3-}$ -Ionen der Aluminiumnitratlösung findet aus sterischen Gründen nicht statt. Daraus erklärt sich, daß die Belegung mit Al^{3+} nicht signifikant mit der Oberfläche des Oxids korreliert. Die engere Verteilung der Teilchengröße und -form bei Blauoxiden, die im Drehrohrofen hergestellt wurden, erklärt die geringe Streuung der Kaliumbelegung dieser Proben.

In Kap. 5. werden die Ursachen für die besseren Dotierungsergebnisse beim Blauoxid erläutert.

5. Untersuchung des Dotierprozesses von Ammoniumwolframbronzen mit Kaliumsilikat-/Aluminiumnitratlösungen

5.1. Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 5.

1. Bei der Dotierung der Bronzen entstehen die wasserlöslichen Heteropolyanionen $(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})^{8+}$ und $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4+}$. Hierbei wird etwa 60-70% des Kaliums und 12-15% des Siliciums umgesetzt. Aluminium ist an dieser Umsetzung nicht beteiligt.

2. Im wasserunlöslichen Anteil sind ca. 25-30% des Kaliums, 75-85% des Siliciums und das gesamte Aluminium enthalten. Das molare Verhältnis entspricht etwa dem des KAlSi_3O_8 . Diese Phase konnte jedoch nicht identifiziert werden. Vermutlich liegen neben unlöslichen Polysilikaten auch Alumosilikate vor. Der unlösliche Anteil ist röntgenamorph.

3. Der Ammoniumgehalt der Bronze beeinflusst weder die Gesamtmenge des in den Wolframosilikaten vorliegenden Wolframs noch die Gleichgewichtskonzentrationen von

$(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})^{8-}$ zu $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$, deren Verhältnis $\text{SiW}_{11}:\text{SiW}_{12}$ ca. 0,8 beträgt. Ein höherer Ammoniumgehalt der Bronze beschleunigt die Gleichgewichtseinstellung stark. Es werden zwischen 12 h (1,31 Gew.% NH_3) und 40 h (0,5 Gew.% NH_3) benötigt.

4. Das $\text{SiW}_{11}:\text{SiW}_{12}$ -Verhältnis beim industriellen Verfahren liegt bei etwa 0.2 bis 0.5. Die Gleichgewichtslage wird nicht erreicht. Der Prozeß wird vom Ammoniumgehalt der Bronze, der Trockenzeit des Dotiergemenges und der Trockentemperatur beeinflusst.

5. Beim Erhitzen von Wolframosilikatgemengen unter reduzierenden Bedingungen tritt im Temperaturbereich von 950 K bis 1050 K und bei einem $\text{SiW}_{11}:\text{SiW}_{12}$ -Verhältnis von 0.4 bis 0.8 eine schmelzflüssige Phase auf, die Wolfram, Kaliumwolframat, Kaliumtriwolframat und festes Siliciumdioxid enthält.

5.2. Einleitung

Die Zufallsentdeckung /101/, daß die Formstabilität von Wolframdraht durch Zugabe geringer Mengen sog. Dopingelegmente erheblich gesteigert wird, führt dazu, daß den Ausgangsprodukten WO_3 oder Blauoxid empirisch ermittelte Mengen an Kalium, Silizium und Aluminium zugesetzt werden.

LUNK /41,42/ untersucht die Vorgänge bei der Dotierung von WO_3 mit Kaliumsilikatlösung und Aluminiumchloridlösung, berücksichtigt jedoch nicht die Bronzennatur des Blauoxids. Als Reaktionsprodukte identifiziert er die Wolframatosilikate $K_8(SiW_{11}O_{39})$, $K_4(SiW_{12}O_{40})$ und amorphe, unlösliche Kaliumalumosilikate. SPIER /99/ findet, daß die Kaliumwolframatosilikate neben K_2WO_4 erst bei der Reduktion gebildet werden. Der thermische Zerfall und die Reduktion der Heteropolyverbindungen werden von einigen Autoren untersucht /42,43,44,45/. Bemerkenswert ist die Reduktionsbeständigkeit von $K_4SiW_{12}O_{40}$ gegen Wasserstoff bis 870K und darüber /44/.

Nach /42/ setzt sich das Undekawolframatosilikat bei dieser Temperatur zu $K_2W_3O_{10}$ und SiO_2 um. Neben dem in den Dotierprodukten vorliegenden Kalium wird adsorbiertes Kalium beobachtet /50/, das sich durch Auswaschen nicht entfernen läßt.

Die Auswirkungen der Dotierprodukte und ihrer Folgeprodukte auf den weiteren Verlauf der Reduktion werden

nicht diskutiert.

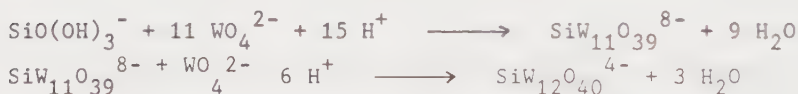
Hier wird der Dotiervorgang der Ammoniumwolframbronzen und das Verhalten der Dopingelegmente bei den folgenden Verarbeitungsstufen untersucht.

5.3. Experimentelles

5.3.1. Präparatives

Neben der Darstellung von dotiertem Blauoxid (siehe 5.3.1.1.) werden die Wolframatokieselsäure $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$, das Kaliumundecawolframosilikat $\text{K}_8(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}) \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ und das Kaliumdodecawolframosilikat $\text{K}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$ hergestellt.

$\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ ist eine wichtige Zwischenstufe bei der Bildung von $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ aus Silikat und WO_4^{2-} :



Gemäß dem zweiten Reaktionsgleichgewicht läßt sich $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ bei geeignetem pH-Wert aus $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ darstellen. K. Y. MATSUMOTO /80/ synthetisiert $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ durch Umsetzung von $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ mit KOH nach folgender Gleichung :



Das Bildungsschema der Wolframosilikate ist in Fig.5.1 dargestellt.

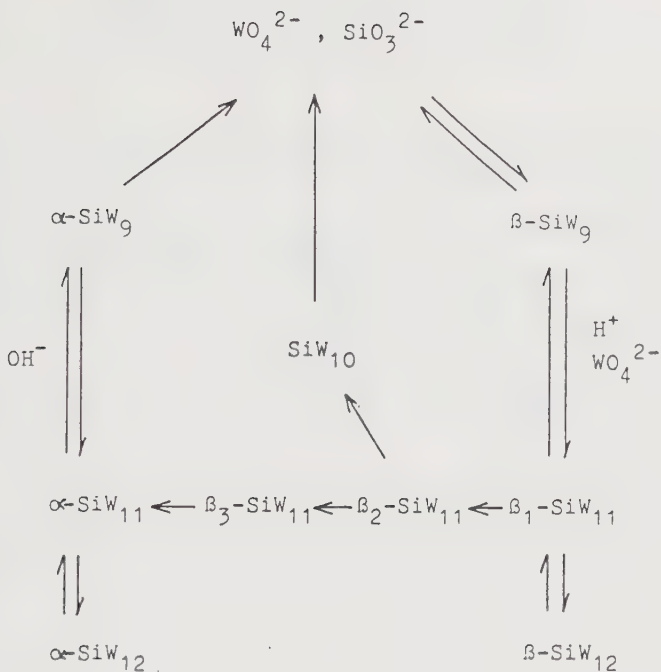


Fig. 5.1 Die Wolframosilikatspezies in wässriger Lösung

Die hergestellten Substanzen werden röntgenographisch, UV-spektroskopisch und durch Elementaranalyse charakterisiert.

5.3.1.1. Darstellung des dotierten Blauoxids

2,77 g ($\hat{=}$ 0,042 M K) KOH (Merck, ca. 15% H₂O) legt man in einem Teflonbecherglas mit wenig bidestilliertem Wasser vor und fügt 2,62 g ($\hat{=}$ 0,038 M) gefällte Kieselsäure (Merck, ca. 85% SiO₂) in kleinen Portionen unter Umrühren zu. Nach vollständigem Auflösen wird in einen Meßkolben überführt und auf 100 ml verdünnt.

Diese Stammlösung ist 0,42 molar an Kalium und 0,38 molar an Silizium.

Zur Darstellung von 100 g ($\hat{=}$ 0,4 M bezogen auf (NH₄)_{0.1}WO₃) dotiertem Blauoxid wird 19,1 ml dieser Lösung auf etwa 60 ml verdünnt, das Blauoxid darin aufgeschlämmt und über Nacht stehengelassen.

Anschließend dampft man auf einer elektrischen Heizplatte unter Rühren zur Trockene ein. Um eine möglichst homogene Verteilung zu erreichen, wird das entstandene Pulver unter leichtem Reiben innig durchmischt.

In gleicher Weise wird bei der Dotierung mit 20 ml 0.1 m Al(NO₃)₂-Lösung verfahren.

5.3.1.2. Darstellung von Dodecawolframatokieselsäure



Nach Lösen von 100 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\hat{=}$ 0.3 M) in 200 ml Wasser fügt man unter Rühren langsam 7,5 g Natronwasserglas hinzu. Die Lösung wird ca. 30 min auf 80°C erhitzt und nach dem Abkühlen langsam mit 60 ml 24% HCl versetzt. Nach Zugabe von 40 ml konz. HCl wird mehrfach mit Ether ausgeschüttelt und das ölige Etherat mehrmals mit insgesamt 100 ml 3 m HCl gewaschen. Bis zur beginnenden Kristallisation saugt man Luft durch das Etherat und versetzt mit dem halben Volumen Wasser. Unter gelindem Erwärmen im Wasserbad wird der restliche Ether im Luftstrom entfernt und der Kristallbrei im Exsikkator über P_2O_5 getrocknet.

Aussehen: längliche farblose Kristalle.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wurden 0,4708 g Dodecawolframatokieselsäure-Hydrat im Simon-Müller-Ofen bei 320°C 65 min lang getrocknet. Nach 20minütigem Abkühlen ergibt sich ein Gewichtsverlust von 0,0657 g $\hat{=}$ 14 Gew.%. Dies entspricht der Zusammensetzung: $\text{H}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}) \cdot 26\text{H}_2\text{O}$. Ausbeute: 74,3 g $\hat{=}$ 0,022 mol $\hat{=}$ 88% der Theorie.

5.3.1.3. Darstellung von Kaliumdodecawolframosilikat



42,14 g Dodecawolframatokieselsäure-Hydrat (12,6 mM wasserfrei) werden in möglichst wenig destilliertem Wasser gelöst und mit 50,4 ml 1 m KOH versetzt und anschließend 15 min erhitzt. Beim Abkühlen fallen farblose Kristalle aus, die über einen Glasfiltertiegel G3 abgesaugt und über P_2O_5 über Nacht getrocknet werden. Die Ausbeute beträgt 15,4 g.

5.3.1.4. Darstellung von Kaliumundecawolframosilikat-



10,35 g (3,1 mM) Dodecawolframatokieselsäure werden in 5 ml destilliertem Wasser gelöst und mit 12,4 ml 1 m KOH versetzt. Beim Rühren fällt ein farbloser Niederschlag aus, der sich auch beim Erhitzen und Zugabe von 45 ml Wasser nicht auflöst.

Zu der siedenden Suspension werden 18,6 ml 1 m KOH gegeben, worauf sich der Niederschlag auflöst. Nach Einstellen des pH-Wertes auf 4,5 (Indikatorpapier) läßt man abkühlen, saugt den farblosen Niederschlag ab und trocknet 1 h über P_2O_5 (Ausbeute: 7,95 g $\hat{=}$ 2,5 mM $\hat{=}$ 74% der Theorie).

5.3.2. Chemische Analysen

5.3.2.1. Die Wolframbestimmung

Die gravimetrische Bestimmung, wie unter 4.3.2.2. beschrieben, ist nur zur Untersuchung der Oxide oder der Wolframverbindungen geeignet, die ausschließlich flüchtige Bestandteile enthalten.

Das Wolfram wird daher gemäß 4.3.2.3. als Oxinat gravimetrisch bestimmt.

5.3.2.2. Photometrische Bestimmung von Silicium als Molybdatokieselsäure bei 366 nm.

Aus der sauren Probelösung wird SiF_4 in Borat/Molybdat-Lösung destilliert, der gebildete Silicomolybdänsäurekomplex mit iso-Butylmethylketon extrahiert und darin Silicium photometrisch bestimmt. Hierzu löst man eine genau eingewogene Menge (ca. 125 mg) der Probe in einem Säuregemisch (1 Tl 40% HF, 1 Tl konz. HNO_3 , 1 Tl konz. HClO_4 , 1.5 Tle H_2O) und destilliert das entstehende SiF_4 unter Beachtung der Schutzvorschriften (geschlossener Abzug, Schutzbrille, Labormantel, Handschuhe!) bei 150° in

einem 100 ml Meßkolben, der 30 ml der Vorlagenlösung I (10% H_3BO_3 und 10% Na_2MoO_4 -Lösung) und 1 g Amidosulfonsäure enthält. Durch tropfenweise Zugabe von 5 m NaOH oder konz. HClO_4 wird ein pH um 2 eingestellt. Bei 280 K fügt man 2 ml 30% HCl und 20 ml iso-Butylmethylketon zu und füllt mit Wasser auf 100 ml auf.

Die Extinktion der MIBK-Phase bei 366 nm in einer 2 cm-Küvette wird gemessen.

Arbeitsbereich : 2,8 - 28 μg = 100 - 1000 nmol

Bestimmungsgrenze : 0,8 μg = 8 ppm

Empfindlichkeit : $\epsilon = 7,560 + 0,036 \text{ cm}^2/\mu\text{mol}$

5.3.2.3. Photometrische Bestimmung von Aluminium

Nach Aufschluß mit Fluß-/Salpeter-/Schwefelsäure und Abrauchen wird in Natronlauge gelöst und mit Salzsäure neutralisiert. Anschließend extrahiert man das Aluminium mit Chloroform aus stark ammoniakalischer, cyanidhaltiger Lösung und bestimmt es als Oxinatkomplex photometrisch bei 405 nm.

Hierzu wird etwa 500 - 700 mg der Probe in einem Gemisch aus 3 ml 40% HF, 0,3 ml konz. HNO_3 im Platintiegel bei 420K gelöst und abgeraucht. Den Rückstand nimmt man in 10 ml 5m NaOH auf, verdünnt mit 20 ml H_2O und neutralisiert ggf. mit HCl. Nach der Überführung in einen 250 ml Scheidetrichter wird mit 45 ml konz. Ammoniaklösung, 5 ml 0,6 m KCN-Lösung

und 100 mg Ascorbinsäure versetzt. Nach Zugabe von 5 ml 0,1 m alkoholischer Oxinlösung extrahiert man mit 2x10 ml CHCl_3 , überführt die Chloroformphase in einen 25 ml Meßkolben und füllt mit Chloroform bis zur Eichmarke auf.

Die Extinktion wird bei einem Gehalt von 2,7-27 μg ($\approx$ 100-1000 nmol) mit einer 4 cm-Küvette, im Bereich von 10,8-108 μg (0,4-4 μmol) mit einer 1 cm-Küvette bei 405 nm gemessen.

Arbeitsbereich : 2,7 - 27 μg und 10,8 - 108 μg

Bestimmungsgrenze : 1,2 $\mu\text{g Al}$

Empfindlichkeit : $\epsilon = 4,98 \pm 0,05 \text{ cm}^2/\mu\text{mol}$

5.3.2.4. AAS-Bestimmung von Kalium

Die AAS-Bestimmung von Kalium wird mit einem Perkin-Elmer-Gerät, Modell 5000 bei 766,5 nm durchgeführt.

Hierzu wird etwa 400 mg der Probe in 10 ml einer Lösungssäure aus 400 Tl 40% HF (Merck 335, suprapur), 70 Tl konz. HNO_3 (Merck 441, suprapur) und bidestilliertem H_2O ad 1000 im Wasserbad gelöst, 10 ml 0,1 m CsCl-Lösung zugegeben und auf 100 ml aufgefüllt.

Als Kalium-Stammlösung dient eine Kaliumstandardlösung Titrisol mit 1,000 g Kalium (Merck 9949), die auf 1000 ml verdünnt wird.

Als Leerwert-Lösung wird im 100 ml Meßkolben die in der Probe vorhandene Menge Wolfram ($c_K < 5 \text{ ppm}$) in Form von WO_3 (Aldrich, WO_3 99,995; Best.Nr. 20,478-1) vorgelegt und in 10 ml Lösungssäure gelöst. Nach Zugabe von 10 ml 0,1 m Cäsiumchloridlösung füllt man mit bidest. H_2O ad 100 ml auf.

Analog zur Leerwertlösung wird bei der Referenzlösung eine tunliche Menge der Kaliumstandardlösung zugefügt und mit bidest. H_2O ad 100 ml aufgefüllt.

Glasgeräte sind für die Kaliumbestimmung ungeeignet!

Arbeitsbereich : 7,8 - 78 μg

Bestimmungsgrenze : 2 μg = 5,0 ppm K

5.3.3. UV-spektroskopische Untersuchungen

Zur quantitativen Bestimmung der Heteropolyanionen benutzt LUNK /41/ die Tatsache, daß sowohl das $\alpha(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$ als auch das $\alpha(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})^{8-}$ -Anion ein charakteristisches UV-Absorptionsspektrum mit genügend großem molarem Extinktionskoeffizienten besitzt.

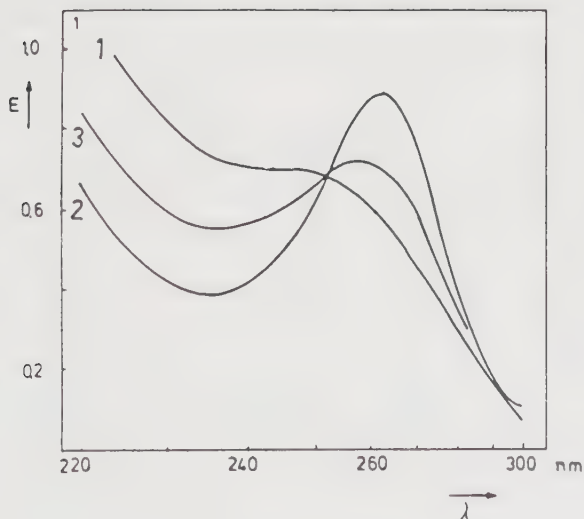


Fig. 5.2 UV-Spektrum von $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ (1), $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ (2) und einer 40:60- $\text{SiW}_{12}:\text{SiW}_{11}$ -Mischung (3)

Durch Superposition der Spektren der reinen Verbindungen (Fig. 5.2; 1,2) entstehen Kurven, aus denen durch Bestimmung der empfindlichsten Variablen, der auf $E_{\max} = 1,00$ normierten Differenz $\Delta_{\text{norm}} = E_{\max} - E_{\min}$ das molare Verhältnis $1/12 \text{ SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-} : 1/11 \text{ SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ ermittelt werden kann.

Andere, bei der Dotierung vorkommende Spezies liefern im untersuchten Wellenlängenbereich von 220 - 300 nm keinen Beitrag zur Absorption.

Zur Extraktion der außerordentlich gut wasserlöslichen Wolframosilikate wird 0,05 n NaCl-Lösung verwendet, um eine Peptisation der Bronzen infolge Wolframoxidbildung zu verhindern.

Die Eichkurve zur Bestimmung des molaren Verhältnisses $1/11 \text{ SiW}_{11} : 1/12 \text{ SiW}_{12}$ ist in Fig. 5.3 dargestellt. Ihr analytischer Ausdruck für $\Delta_{\text{norm}} > 0.13$ lautet:

$$\% \text{ SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-} (\text{als W}) = 165,56 \cdot \Delta_{\text{norm}} + 7,34$$

Für $\Delta_{\text{norm}} < 0.13$ muß die graphische Auswertung herangezogen werden.

5.3.4. Röntgenographische Untersuchungen

Zur Identifizierung der hergestellten Substanzen wird das unter 4.3.3. beschriebene Verfahren angewandt.

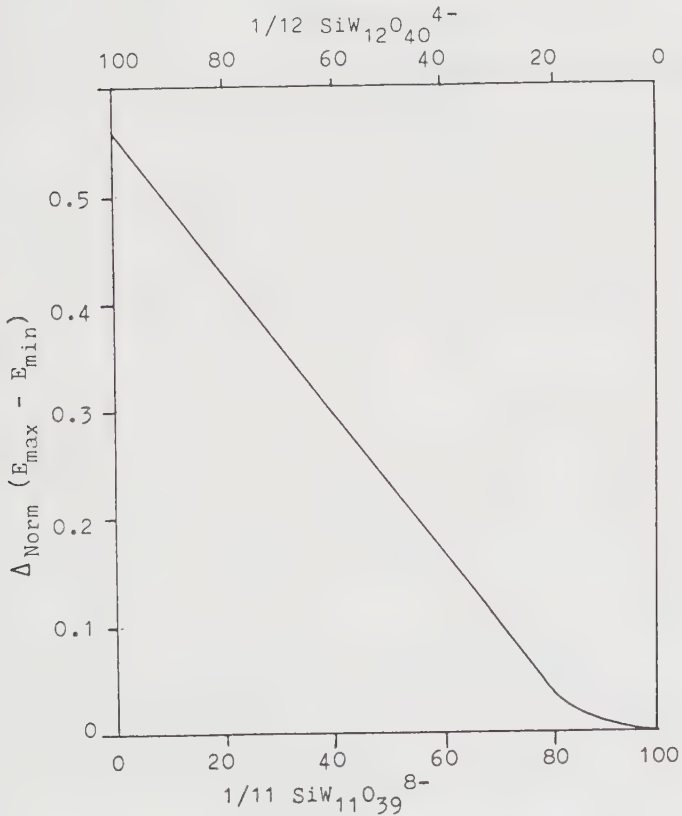


Fig. 5.3 Δ_{Norm} vs Mol-% der Wolframatosilikate

5.4. Ergebnisse

5.4.1. Analysen der dotierten Ammoniumwolframbronzen

Bei der Dotierung der AWB entstehen neben den gut wasserlöslichen Wolframosilikaten und ggf. Wolframaten auch schwerlösliche Alumosilikate.

Zur Trennung werden 10 g der dotierten Bronze in einer PVC-Flasche mit 50 ml 0.05 m NaCl-Lösung versetzt, 4 h gerührt und der Inhalt dekantrierend über einen Glasfilter G4 abgenutscht. Den Rückstand wäscht man 3mal mit je 10 ml 0.05 m NaCl und vereinigt die Waschflüssigkeit mit dem Filtrat. Im Meßkolben wird ad 100 ml mit dest. Wasser aufgefüllt.

Diese Lösung wird UV-spektroskopisch, röntgenographisch und nach ihren Dotierelementgehalten untersucht.

Im Rückstand bestimmt man K, Si und Al wie unter 5.3.2. beschrieben.

Die als Ausgangsprodukte verwendeten AWB werden röntgenographisch auf Fremdphasen untersucht. Die Ergebnisse der quantitativen chemischen Analyse der Dotierelementgehalte sind in Fig. 5.5 zusammengefaßt.

Durch röntgendiffraktometrische Untersuchung ist in den dotierten Bronzen keine Fremdphase nachweisbar. Das Diffraktogramm entspricht dem der Ausgangssubstanz.

Probe	Formel	Gehalt an					
		Kalium		Silicium		Aluminium	
		ppm	%	ppm	%	ppm	%
AWB P 238	(NH ₄) _{0,08} WO ₃	3111	99.8	1960	99.2	528	97.8
		3088	95.8	1885	95.4	543	100.6
		3070	98.5	1910	95.7	541	100.2
		Mittelwert:	3055	98.0	1919	97.1	537
	AWB P 270	(NH ₄) _{0,1} WO ₃	3017	96.8	1804	91.3	562
		2901	93.1	1872	94.7	558	103.3
		2804	90.0	1843	93.3	558	103.3
	Mittelwert:	2907	93.3	1840	93.1	559	103.5
AWB 6	(NH ₄) _{0,12} WO ₃	3314	106.9	2117	107.1	540	100.0
		3211	103.0	1952	98.8	532	98.5
		3370	108.2	2074	105.0	546	101.1
		Mittelwert:	3304	106.0	2047	103.6	539

Fig. 5.5 Quantitative Bestimmung der Dotierelementgehalte
(= % der gewünschten Dotierung) in Ammoniumwol-
frambronzen

Änderungen der Gitterkonstanten, wie sie bei einem Ionen-
austausch $\text{NH}_4^+ \longleftrightarrow \text{K}^+$ zu erwarten wären, sind nicht zu
beobachten.

Das Fehlen der Reflexe der Wolframosilikate und ande-
rer Dotierprodukte ist auf die geringe Konzentration, die
großflächige Verteilung sowie die röntgenamorphe Struktur
der Alumosilikate zurückzuführen.

Die quantitative Analyse der wasserlöslichen Dotierpro-
dukte (siehe Fig. 5.6) ergibt, daß etwa 66-71% des einge-
setzten Kaliums und 12-14% des Siliciums zur Bildung der
Wolframosilikate verbraucht werden.

Probe	Kalium ppm %	Silicium ppm %	Aluminium ppm %	SiW ₁₂ K Si	SiW ₁₁ K Si
AWB P 238	2170 71.0	272 14.2	15 2.8	0.47 0.64	0.53 0.36
AWB P 270	1972 67.8	242 13.2	15 2.8	0.38 0.55	0.62 0.45
AWB 6	2204 66.6	253 12.6	15 2.8	0.42 0.59	0.58 0.41

Fig. 5.6 Dotierelementgehalt, prozentualer Anteil an der Gesamtdotierung und molare Verteilung zwischen SiW₁₂ und SiW₁₁ der löslichen Dotierprodukte

Die Auswertung der UV-Daten (Fig. 5.7) zeigt, daß das molare Verhältnis $(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})^{8-}:(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$ zwischen 0.5 und 0.8 liegt.

Unter Berücksichtigung dieser molaren Verteilung und unter der Voraussetzung, daß die Ladungskompensation ausschließlich durch K^+ erfolgt, läßt sich das molare Verhältnis $\text{K}:\text{Si}$ für die einzelnen Heteropolywolframatspezies abschätzen (Fig. 5.8). Hierbei zeigt sich ein geringer Kaliumüberschuß, der entweder auf die Ungenauigkeit der analytischen Methoden oder auf die Anwesenheit von Kaliumwolframaten zurückzuführen ist. Die Analysewerte der UV-Untersuchungen ändern sich durch Ansäuern nicht.

Probe	$E_{\max}$	$E_{\min}$	Δ_{norm}	% W als		mol-%	
				$\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	$\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$	$\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$	$\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$
AWB P 238	0.800	0.516	0.355	66.1	33.9	64.1	35.9
AWB P 270	0.800	0.56	0.300	57.0	43.0	54.6	45.2
AWB 6	0.800	0.54	0.325	61.1	38.9	59.0	41.0

Fig. 5.7 UV-Absorptionsspektroskopische Analyse der löslichen Dotierprodukte

Die Anwesenheit von WO_4^{2-} -Ionen ist daher auszuschließen, da diese eine Verschiebung des Gleichgewichts zugunsten des Dodekawolframats bewirken würden. Aluminium wird im wasserlöslichen Anteil in äußerst geringem Maße gefunden. Es reagiert somit nahezu quantitativ zu wasserlöslichen Spezies ab. Alumosilikate sind erwartungsgemäß röntgenographisch nicht nachzuweisen. Auch IR-spektroskopische Untersuchungen liefern keinen verlässlichen Hinweis auf die Natur der unlöslichen Phasen.

Die Zusammensetzung des Rückstands ohne Wolframgehalt ist in Fig. 5.9 wiedergegeben. Das molare Verhältnis entspricht in etwa dem des Kaliumalumosilikats KAlSi_3O_8 . Diese Phase konnte jedoch nicht identifiziert werden.

Somit liegen als Dotierprodukte im wesentlichen $\alpha\text{-K}_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$, $\alpha\text{-K}_8(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})$ und wasserunlösliches Kaliumalumosilikat vor.

Durch die Bildung der Wolframatosilikate bei der Dotierung ändert sich das Verhältnis K:Si stark. Es werden dann wasserunlösliche silikatreiche Spezies gebildet. Da diese Verbindungen sehr schlecht kristallisieren, sind sie röntgenographisch nicht nachweisbar.

Probe	Molares Verhältnis K : Si im	
	SiW ₁₂	SiW ₁₁
AWB P238	4.20	8.45
AWB P270	4.04	8.06
AWB 6	4.36	8.67

Fig. 5.8 Molares Verhältnis K : Si in den Wolframato-silikaten

Probe	Kalium		Silicium		Aluminium		Prozentualer Verlust			Molares Verhältnis K : Al : Si
	ppm	%	ppm	%	ppm	%	K	Si	Al	
AWB P 238	784	25.7	1412	85.7	502	95.1	3.4	0	2.1	1.07 : 1 : 2.67
AWB P 270	874	30.1	1367	74.3	531	95.0	2.4	12.5	2.2	1.13 : 1 : 2.45
AWB 6	1014	30.7	1598	78.1	544	100.9	2.7	9.3	-3.7	1.28 : 1 : 2.82

Fig. 5.9 Zusammensetzung und molares Verhältnis des wasserunlöslichen Rückstands (ohne Wolfram)

5.4.2. Analyse des Kaliumundecawolframosilikats



Zur Bestimmung des Wassergehaltes wird das nach 5.3.1.4. hergestellte Präparat 70 min bei 590 K getrocknet und über P_2O_5 abgekühlt.

Einwaage : 489,6 mg

Auswaage : 458,3 mg

Trockenverlust : 31,3 mg = 6,4 Gew.%

Die Elementanalyse ergibt folgende Werte:

W : 67,38 Gew.% (theor. 67,70)

Si : 1,1 Gew.% (theor. 0,94)

K : 9,64 Gew.% (theor. 10,46)

Die UV-Daten zeigen, daß im Präparat noch etwa 10% $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ enthalten sind.

λ_{max} = 247,2 nm

E_{max} = 0,547

E_{min} = 0,533

Δ_{norm} = 0,026

In Fig. 5.10 ist das UV-Spektrum abgebildet.

Im Pulverdiffraktogramm wird neben Kaliumundecawolframosilikat keine weitere Phase nachgewiesen (Fig. 5.11). Die in Fig. 5.12 tabellierten Reflexe sind dem $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ zuzuordnen.

Der Mittelwert für die Gitterkonstante a_0 (kub. System) beträgt 1,067 nm, die Standardabweichung 0,02.

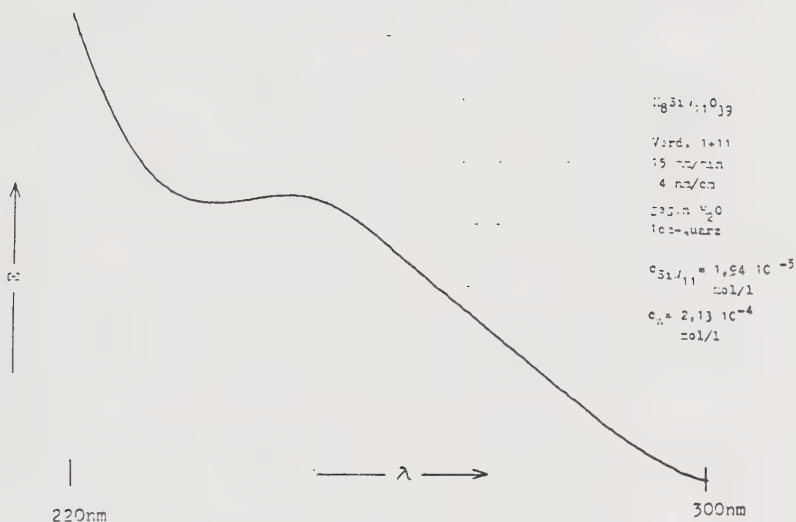


Fig. 5.10 UV-Spektrum von $K_8SiW_{11}O_{39}$

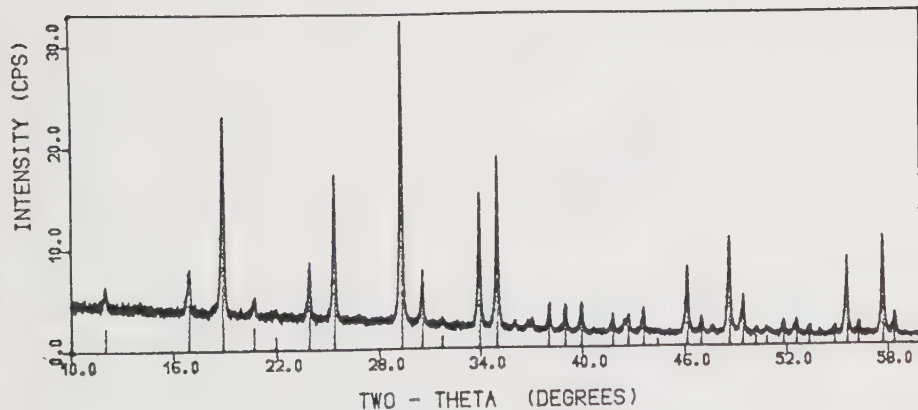


Fig. 5.11 Diffraktogramm von $K_8SiW_{11}O_{39}$

$\alpha\text{-K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ bildet nach /80/ ein kubisches Gitter (P43m) mit einer Gitterkonstanten von $a_0 = 1,0654 \text{ nm}$.

Die Analysen zeigen, daß es sich um die Verbindung $\alpha\text{-K}_8(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}) \cdot 13,2\text{H}_2\text{O}$ handelt, die mit ca. 10% $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ verunreinigt ist.

Bei der Durchführung der Schmelzversuche in H_2 -Atmosphäre wird dieser Fremdphasenanteil berücksichtigt.

Peak-Nr.	2Theta	I/I ₀ (%)	d _{hkl} (nm)	hkl	a ₀ (nm)
1	8.29	100	1.065	100	1.065
2	16.64	20	0.532	200	1.064
3	18.57	70	0.477	210	1.067
4	23.57	10	0.377	220	1.066
5	25.03	40	0.355	221 300	1.065
6	28.97	70	0.308	222	1.067
7	30.19	20	0.296	320	1.067
8	33.57	40	0.267	400	1.068
9	34.62	60	0.259	410	1.068
10	37.64	10	0.239	420	1.069
11	38.59	5	0.233	421	1.068
12	39.59	5	0.227	332	1.065
13	41.46	5	0.218	422	1.068
14	43.19	5	0.209	510	1.066
15	45.89	30	0.198	520	1.066
16	48.26	30	0.188	440	1.063
17	49.04	20	0.186	522	1.068
18	55.11	20	0.167	621	1.069

Fig. 5.12 d-Wert-Tabelle des $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$

5.4.3. Analyse des Kaliumdodecawolframosilikats

$K_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ und der Wolframatokieselsäure

$H_4SiW_{12}O_{40} \cdot xH_2O$

Der Wassergehalt wird wie unter 5.3.2. bestimmt:

Einwaage : 521,8 mg

Auswaage : 449,3 mg

Trockenverlust : 72,5 mg = 13,9%

Die Elementaranalyse ergab, bezogen auf die wasserfreie Verbindung:

W : 72,01 Gew.% (theor. 72,79)

Si : 0,89 Gew.% (theor. 0,92)

K : 5,34 Gew.% (thoer. 5,16)

UV-Daten:

$E_{\max} = 0,900$

$E_{\min} = 0,410$

$\Delta_{\text{norm}} = 0,544$

Gehalt an $(SiW_{12}O_{40})^{4-}$ (als W): 97,6%

Die Untersuchung der Wolframatokieselsäure

$H_4(SiW_{12}O_{40}) \cdot xH_2O$ ergab:

$E_{\max} = 0,56$

$E_{\min} = 0,265$

$\Delta_{\text{norm}} = 0,53$ % W als $(SiW_{12}O_{40})^{4-}$: 94,7%

Das UV-Spektrum von $K_4SiW_{12}O_{40}$ ist in Fig. 5.13, das von $H_4SiW_{12}O_{40}$ in 5.14 abgebildet.

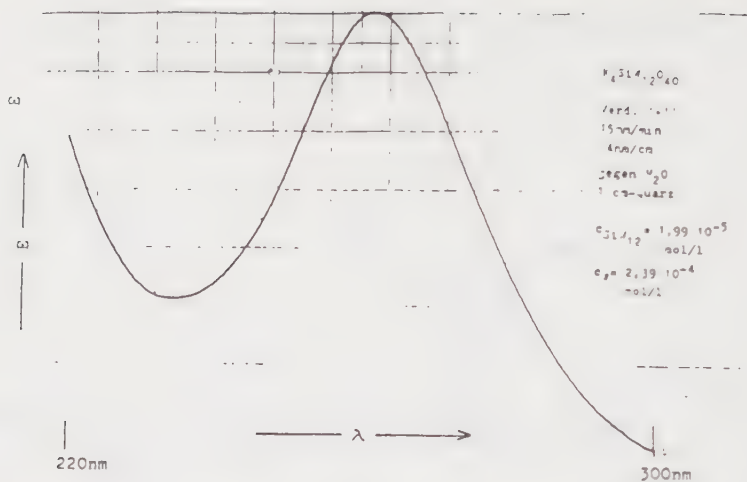


Fig. 5.13 UV-Spektrum von $K_4SiW_{12}O_{40}$

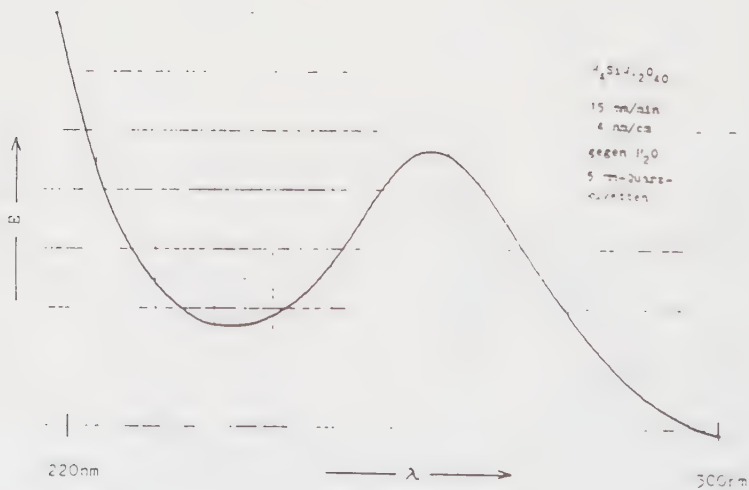


Fig. 5.14 UV-Spektrum von $H_4SiW_{12}O_{40}$

Dies bedeutet, daß bereits die Ausgangssubstanzen zu einem geringen Prozentsatz andere Wolframate enthalten; hier vermutlich $(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})^{8+}$.

Das Pulverdiffraktogramm (Fig. 5.15) läßt keine Schlüsse auf die Natur der Fremdphasen zu. Möglicherweise ist der 100%-Peak des $\text{K}_8\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ angedeutet (Fig. 5.15).

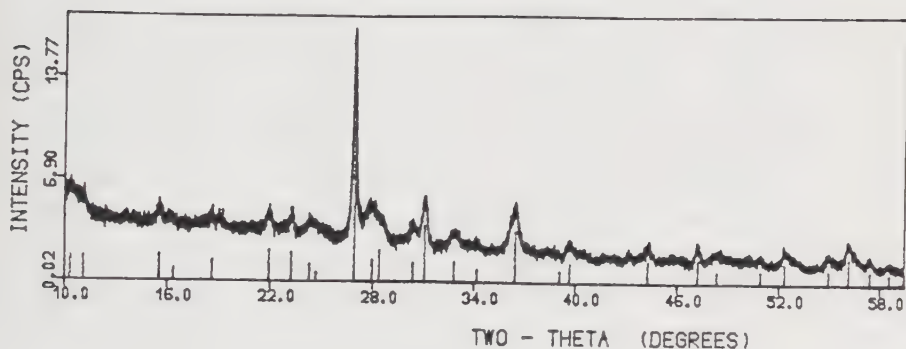


Fig. 5.15 Diffraktogramm von $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$

In Fig. 5.16 sind die gemessenen d -Werte aufgelistet. Der Mittelwert für die Gitterkonstante a_0 beträgt 2,114 nm.

Die Analysen zeigen, daß es sich um die Verbindung $\text{K}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$ handelt, die mit etwa 2,4% anderer Wolframate, vermutlich $(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})^{8-}$ -Spezies, verunreinigt ist. Weiter ist ein geringfügig erhöhter Wassergehalt feststellbar.

Die hergestellte Verbindung ist für die Durchführung der Schmelzversuche geeignet.

Peak-Nr.	2 Theta	I/I ₀ (%)	d _{hkl} (nm)	hkl	a ₀ (nm)
1	5.94	15	1.487	110	2.103
2	9.34	100	0.946	210	2.115
3	10.24	30	0.853	211	2.113
4	15.77	10	0.565	321	2.114
5	17.29	15	0.512	410	2.111
6	18.74	20	0.473	420	2.115
7	21.24	30	0.416	510	2.121
8	22.96	15	0.387	521	2.110
9	24.14	5	0.366	441 522	2.114
10	24.89	15	0.357	531	2.112
11	25.89	25	0.344	611	2.120
12	26.14	25	0.341	---	-----
13	26.62	25	0.335	620	2.119
14	27.64	25	0.322	630	2.111
15	28.69	20	0.311	622	2.109
16	30.04	30	0.297	711	2.121
17	30.86	5	0.290	720	2.111
18	33.24	10	0.269	732	2.118
19	33.89	10	0.264	800	2.112
20	34.52	10	0.260	811	2.112
21	36.09	10	0.249	822	2.113

Fig. 5.16 d-Wert-Tabelle des $K_4SiW_{12}O_{40}$

5.4.4. Einfluß des Ammoniumgehalts der AWB auf das $\text{SiW}_{11}:\text{SiW}_{12}$ -Verhältnis und die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung

Die vorangegangenen Versuche zeigen, daß bei der Dotierung von Ammoniumwolframbronzen mit Kaliumsilikat-Aluminiumnitratlösung neben unlöslichen Verbindungen stets die Wolframatosilikate $(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})^{8-}$ und $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$ gebildet werden, die in der Trockene als Kaliumsalze vorliegen. Das Gleichgewicht zwischen diesen Spezies ist pH-abhängig und wird bei hohem pH zum Undecawolframatosilikat verschoben.

Es ist daher zu klären, welchen Einfluß der Ammoniumgehalt der Bronzen auf das molare Verhältnis der Wolframatosilikate besitzt.

Dieses Verhältnis wird UV-spektroskopisch untersucht.

Hierzu wiegt man jeweils 0.5 g der Bronze in ein Präparateglas ein und versetzt mit 20 ml einer Kaliumsilikatlösung, die durch Verdünnen von 1,15 ml "Stammlösung" nach 5.3.1.1. auf 250 ml hergestellt wurde.

Die Suspension wird 45 min geschüttelt und im Trockenschrank bei 430 K eingedampft.

Nach Aufschlämmen des Rückstands mit 8 ml 0.05 m NaCl läßt man das Unlösliche sich absetzen und entnimmt nach 1h, 3h und 6h je 1 ml zur Analyse.

Zur Bestimmung des Verhältnisses der Heteropolywolframate wird auf 1:12 bis 1:16 verdünnt und das UV-Spektrum im

Bereich von 220 - 300 nm in einer 1 cm-Quarzküvette gegen destilliertes Wasser registriert. Die Ergebnisse sind in Fig. 5.17 zusammengefaßt und in Fig. 5.18 graphisch dargestellt.

Probe Nr.	Gew% NH_3	Verhältnis $\text{SiW}_{11}/\text{SiW}_{12}$ (W-Basis) nach		
		1h	3h	6h
P 200	0.50	0.23	0.42	0.48
P 951	0.58	0.23	0.51	0.58
P 238	0.61	0.26	0.51	0.58
P 168	0.65	0.28	0.62	0.59
P 118	0.71	0.29	0.54	0.62
P 270	0.77	0.27	0.48	0.62
AWB 9	0.82	0.36	0.64	0.67
AWB 11	0.87	0.37	0.62	0.72
AWB 10	0.90	0.37	0.70	0.70
AWB 6	0.95	0.34	0.42	0.61
AWB 8	1.02	0.25	0.53	0.55
AWB 3	1.31	0.22	0.38	0.43

Fig. 5.17 Einfluß des Ammoniumgehalts der Blauoxide auf das Gleichgewicht $\text{SiW}_{11}/\text{SiW}_{12}$ nach 1h, 3h und 6h

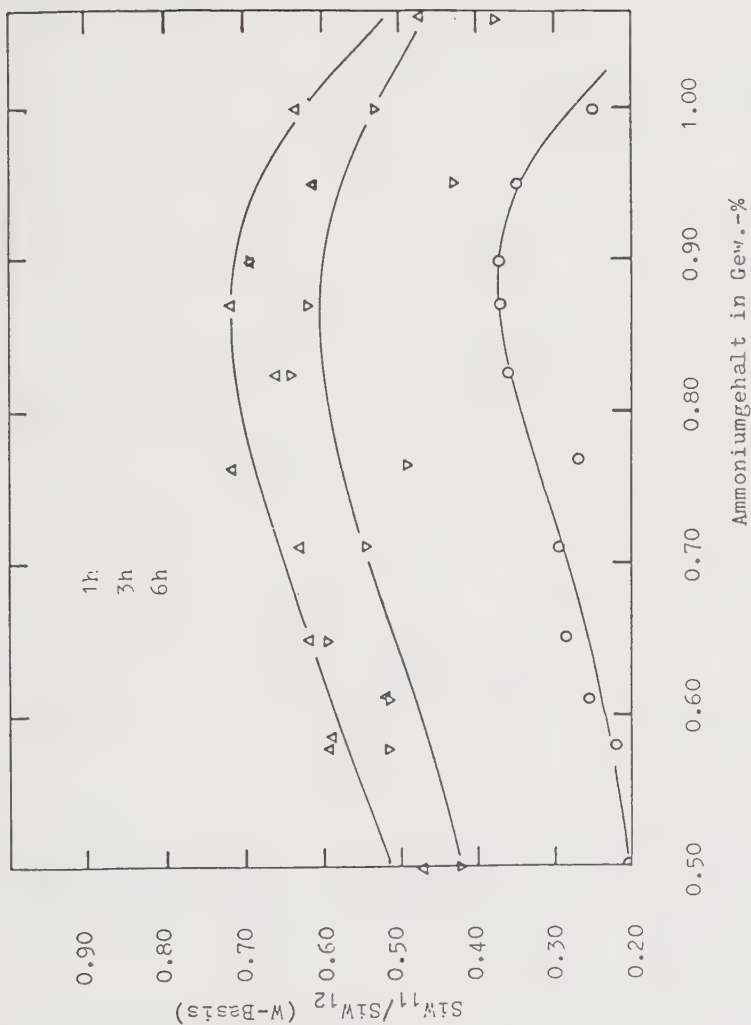


Fig. 5.18 Gleichgewicht $\text{SiW}_{11}/\text{SiW}_{12}$ vs. Ammoniumgehalt nach 1h, 3h und 6h.

Das Verhältnis von $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ zu $\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}^{4-}$ beträgt anfangs 0.2 bis 0.4 und weist ein Maximum bei ca. 0.9 Gew.% Ammoniak auf, das auch nach 3 h und 6 h Reaktionszeit erhalten bleibt.

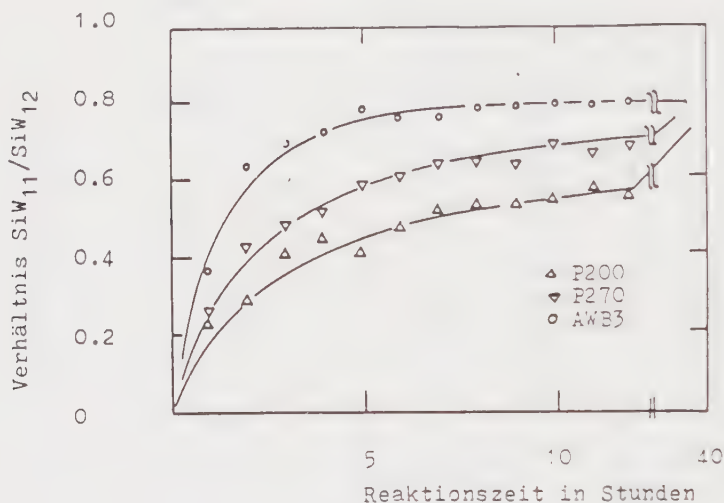


Fig. 5.19 Zeitabhängigkeit der $\text{SiW}_{11}/\text{SiW}_{12}$ - Gleichgewichtseinstellung bei Blauc oxiden mit verschiedenem NH_4^+ -Gehalt

Aus dem Vergleich der Kurven 1 bis 3 (Fig. 5.18) wird deutlich, daß sich das Gleichgewicht langsam zugunsten des $(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})^{8-}$ -Ions verschiebt und das Maximum bei 0,9 Gew.% immer deutlicher hervortritt.

Die Gesamtmenge des als Wolframosilikat gebundenen Wolframs wird nach 4.3.2.2. bestimmt und ist bei allen Ver-

suchen etwa gleich.

Die Zeitabhängigkeit der Gleichgewichtseinstellung bestimmt man durch stündliches Messen des $\text{SiW}_{11}:\text{SiW}_{12}$ -Verhältnisses (Fig. 5.19).

Hierbei befinden sich die Probelösungen nicht im Gleichgewicht mit der festen Bronze. Es ist deutlich zu erkennen, daß das Gleichgewicht $\text{SiW}_{11}:\text{SiW}_{12}$ von 0.8 bei höherem Ammoniumgehalt rascher erreicht wird, der Endwert davon jedoch unabhängig ist.

Die industriell hergestellten Bronzen besitzen alle unter 0,8 Gew.% Ammonium. Bei Proben mit weniger als 0,5 Gew.% vergehen bis zu 40 h, bevor die Gleichgewichtslage erreicht wird. Da das dotierte Blauoxid innerhalb dieser Zeit längst getrocknet ist, wird die Zusammensetzung der Dotierprodukte bei einem nicht genau zu bestimmenden $\text{SiW}_{11}:\text{SiW}_{12}$ -Verhältnis "eingetrocknet". Die Konzentrationen der entstehenden wässrigen Heteropolywolframatlösung sind bei dieser eher "staubigen Angelegenheit" /1/ mit einem UV-spektroskopischen Meßverfahren nur schwer zu bestimmen.

Der Einfluß von Trocknungstemperatur, Trocknungsgeschwindigkeit und absoluter Konzentration an Heteropolywolframat auf die Gleichgewichtseinstellung wird hier nicht untersucht.

5.4.5. Reduktionsverhalten der Wolframatosilikatgemenge

Das Reduktionsverhalten der Wolframatosilikate $(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})^{8-}$ und $(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})^{4-}$ wird von LUNK /42/ untersucht und in Abschnitt 5.2. näher beschrieben.

In dieser Arbeit wird das Reduktionsverhalten von Wolframatosilikatgemengen untersucht, wie sie bei der Dotierung stets entstehen. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen, die in Kap. 6.4.1. behandelt werden zeigen, daß im Verlauf der Reduktion eine flüssige Phase auftritt, die sich nach Beendigung der Reduktion als rissiger Schmelzüberzug auf den α -Wolframkristallen bemerkbar macht. SPIER /99/ postulierte bereits eine flüssige Phase, ihre Existenz wird von anderen Autoren /41,29/ jedoch angezweifelt.

In der vorliegenden Arbeit werden Gemenge mit einem $\text{SiW}_{11}/\text{SiW}_{12}$ -Verhältnis von 0.8, 0.6, 0.4 und 0.2 bei Temperaturen von 720 K bis 1080 K unter reduktiven Bedingungen untersucht. Ziel der Versuche ist es festzustellen, bei welcher Temperatur und Zusammensetzung eine flüssige Phase auftritt. Nach dem Erstarren wird eine Röntgenphasenanalyse durchgeführt.

Die Proben werden in der unter 4.3.1. beschriebenen Anlage reduziert.

5.4.5.1. Versuchsdurchführung

In einen Edelstahlreaktor wird ein 30 cm langes Schiffchen eingeführt, das durch Halbieren eines MgO-Rohres mit 20 mm Außendurchmesser auf der Diamantsäge hergestellt wurde. Dieses Schiffchen ist mit einer 5 mm tiefen Schüttung eines Wolframosilikate-AWB-Gemenges befüllt.

Durch den Reaktor leitet man einen Wasserstoffstrom von 500 ccm. Nach 3 h ist der Versuch beendet, Wasserstoff wird durch Argon ersetzt und nach Abkühlen des Ofens das Schiffchen entnommen. Der Inhalt besteht teils aus einer losen Schüttung mit blauer oder brauner Farbe, teils aus einem erstarrten Schmelzfluß blauer bis grauer Farbe. Repräsentative Proben werden entnommen und untersucht.

5.4.5.2. Ergebnisse

Fig. 5.20 stellt das Ofenprofil und die Entnahmestellen der Proben dar. Das $K_8(\text{SiW}_{11}\text{O}_{39})/K_4(\text{SiW}_{12}\text{O}_{40})$ -Verhältnis ist auf der Abszisse aufgetragen. Weiterhin ist die Grenze Schmelzkuchen/Schüttung eingezeichnet.

Bei einem $\text{SiW}_{11}/\text{SiW}_{12}$ -Verhältnis von 0.2 tritt keine schmelzflüssige Phase auf. Die Reaktionsprodukte sind im Temperaturbereich unter 850 K zu den Ausgangsprodukten

pseudomorph und besitzen am Schiffchenende eine graublaue Farbe, die über braun in einem Temperaturbereich von 800 K bis 850 K in grau übergeht. Die Produkte im Bereich von 850 K bis 1070 K sind hellgrau.

Bei den Proben mit einem Mischungsverhältnis von 0.4, 0.6 und 0.8 tritt bei 1050 K bzw. 1070 K eine schmelzflüssige Phase auf, die die festen Reduktionsprodukte überzieht und im Lichtmikroskop eine uneinheitliche, graue bis blaue Farbe besitzt.

Pulverdiffraktogramme, die von den einzelnen Proben hergestellt wurden, zeigen, daß in diesem Temperaturbereich β -Wolfram neben α -Wolfram vorliegt. $K_4SiW_{12}O_{40}$ läßt sich nur unter 950 K nachweisen. $K_8SiW_{11}O_{39}$ wird in keiner Probe gefunden. Bei höheren Temperaturen bildet sich $K_2W_3O_{10}$. Daneben wurden Reflexe beobachtet, die weder einer Bronze (tetragonal oder hexagonal) noch einem Isopolywolframat der Zusammensetzung $K_2O \cdot nWO_3$ zugeordnet werden können. Weiter werden weiße Ausscheidungen beobachtet, die vermutlich aus SiO_2 bestehen. Röntgenographisch ist keine Siliciumdioxidmodifikation nachweisbar. Die Diffraktogramme sind durchwegs linienreich und komplex. Das Ergebnis der Phasenanalyse ist in Fig. 5.21 zusammengefaßt.

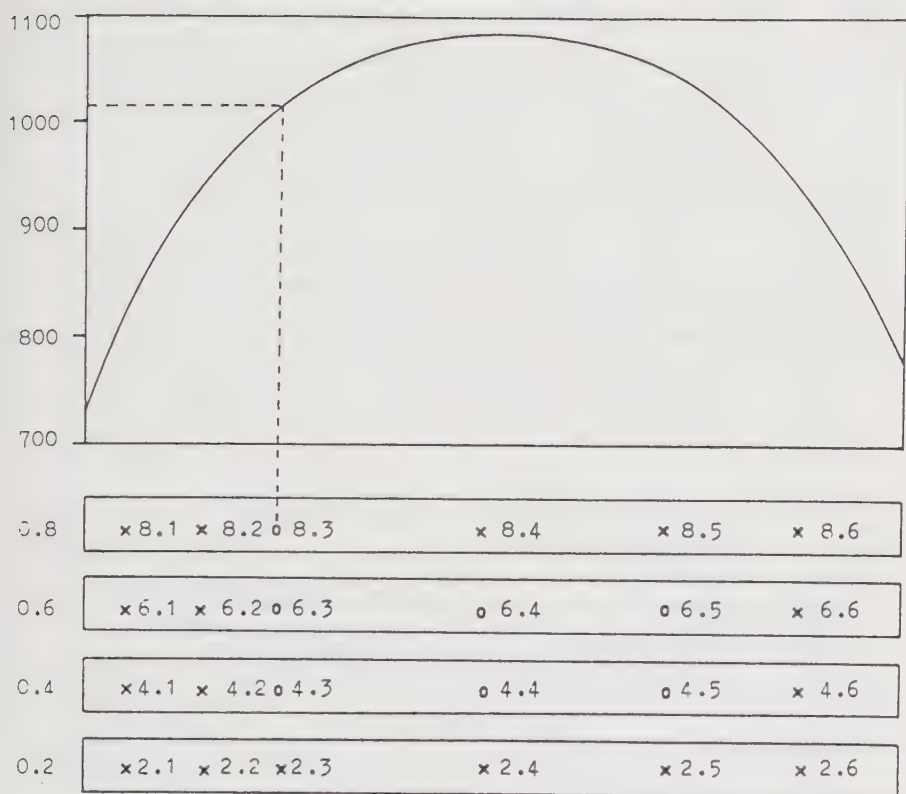


Fig. 5.20 Ofenprofil und Probennahmestellen mit Probennummer bei der Reduktion verschiedener $\text{SiW}_{11}/\text{SiW}_{12}$ -Gemenge mit AWB unter H_2 zur Untersuchung der Fluidphasenbildung

Probe	Beschreibung	Phasenzusammensetzung
2.1	blau, k	$K_4SiW_{12}O_{40}$, β -W, komplex
2.2	blau, braun	$K_4SiW_{12}O_{40}$, β -W, α -W, komplex
2.3	grau, k	α -W, $K_2W_3O_{10}$, komplex
2.4	grau, k	α -W, K_2WO_4 , $K_2W_3O_{10}$
2.5	blau, braun, k	α -W, β -W, komplex
2.6	braun, k	β -W
4.1	schwarzblau, k	β -W, $K_4SiW_{12}O_{40}$, komplex
4.2	blau, braun, k	β -W, $K_4SiW_{12}O_{40}$, komplex
4.3	grau, k	β -W, α -W, $K_2W_3O_{10}$
4.4	grau, s	α -W, $K_2W_3O_{10}$, K_2WO_4
4.5	grau, s	β -W, α -W, $K_2W_3O_{10}$
4.6	schwarzgrau, k	β -W
6.1	schwarz, blau, k	β -W, $K_4SiW_{12}O_{40}$
6.2	grau, braun, k	β -W, α -W, WO_2 ?
6.3	grau, s	β -W, α -W, $K_2W_3O_{10}$, komplex
6.4	grau, s	α -W, K_2WO_4 , komplex
6.5	grau, s	α -W, K_2WO_4 , komplex
6.6	schwarz, grau, k	β -W, komplex
8.1	schwarz, blau, k	$K_4SiW_{12}O_{40}$?, komplex
8.2	blau, braun, k	WO_2 ?, β -W, α -W, komplex
8.3	grau, braun, s	α -W, β -W ?, K_2WO_4
8.4	grau, k	α -W, K_2WO_4
8.5	grau, k	α -W, β -W ?, $K_2W_3O_{10}$?
8.6	schwarz, grau, k	β -W, α -W ?, komplex

k = körnig, s = erstarnte Schmelze

Fig. 5.21 Phasenzusammensetzung und Konsistenz der Proben nach Fig. 5.20

6. Die Wechselwirkungen der Dotierprodukte mit den Reduktionsprodukten

6.1. Zusammenfassung der Ergebnisse aus Kapitel 6.

1. Aus alkalisilikatdotiertem Blauoxid entstehen bei der Reduktion große knollige α -W-Kristalle, die durch einen Schmelzüberzug miteinander zu größeren Agglomeraten verklebt sind. Eine Versinterung der W-Körner tritt nicht auf. Undotierte Wolframpulver sind feiner und kristallisieren perfekter.

2. Das Kornwachstum erfolgt über einen Fluidphasentransport. Der Schmelzüberzug aus Kaliumwolframosilikaten und Kaliumwolframaten dient als Transportmedium. Die Transportrate ist etwa um den Faktor 100 größer als bei undotierten Proben.

3. Der Überzug verklebt die Wolframkristallite miteinander. Hierdurch werden die Vorsinterstäbe nach dem Erhitzen auf 1600 K so verfestigt, daß sie manipuliert werden können.

Versinterung der Wolframkörner untereinander tritt noch nicht auf.

4. Der Kaliumgehalt des α -Wolframs steigt, gleiche β -Wolframkonzentration vorausgesetzt, mit der Temperatur, da die Mobilität des Kaliums im Schmelzüberzug zunimmt.

5. Die β -Wolframkonzentration nimmt mit steigender Temperatur ab, kann aber durch Aluminiumzugabe stabilisiert werden und führt dann zu verbessertem Kaliumeinbau. Wegen der Diffusionsbehinderung der Kaliumionen durch Ausbildung einer Oxidschicht sinkt der Kaliumgehalt im α -Wolframpulver bei höheren Aluminiumkonzentrationen wieder ab.

6. Die Dotierung erhöht die Gitterspannungen; durch Tempern können diese Störungen abgebaut werden. Bei diesem Vorgang erhöht sich die Gitterkonstante a_0 , was auf intrakristallinen Einbau von Fremdatomen in das α -Wolframmgitter hinweist. Genaue Ergebnisse stehen noch aus.

6.2. Einleitung

Seit 1921 ist die langkristallbildende Wirkung der Doppelemente K, Si und Al bekannt. Erst 1972 gelang es SELL et al /9/, metallisches (!) Kalium als aktive Substanz nachzuweisen. Die Funktion des Siliciums und Aluminiums ist bis heute ungeklärt. Es ist jedoch bekannt, daß

- mit steigender Aluminiumzugabe der Kaliumgehalt ansteigt /28/
- Aluminium das Kornwachstum hemmt /27/
- ca. 0.3% des Aluminiums in der Wolframmatrix gelöst werden
- Aluminium als Ausscheidung stets mit Kalium vergesellschaftet ist /102/
- Aluminium die Stabilität des β -Wolframs erhöht /95/ und
- beim Sintern weitgehend abgebaut wird.

Über das Silicium ist bekannt, daß es

- bei der Sinterung nahezu völlig abgebaut wird /35/ und
- der Restanteil vermutlich im α -W-Gitter gelöst ist oder als feinstdisperse Silicidphase vorliegt /9/.

Neben dem Effekt der Langkristallbildung führt Kalium

- bei erhöhter Konzentration zu Spaltigkeit /1/ und
- fördert das Kornwachstum beim chemischen Gasphasentransport /27/.

Die Dotierung mit Kalium in Abwesenheit von Silicium,

etwa mit KOH oder K_2WO_4 , führt nicht zum Kaliumeinbau. Auch die Dotierung von α -W-Pulvern bleibt erfolglos.

Der Mechanismus der Kaliumblasenbildung wird heute durch ein Modell beschrieben, das den intrakristallinen Einbau von Korngrenzensegregationen durch Wanderung der Korngrenze vorschlägt. Die extreme Verformung der Körner bei der Drahtherstellung zerteilt die Einschlüsse und erzeugt die perlkettenartige Ausrichtung der Blasen.

Dieses Modell erklärt nicht,

- wie die Trennung des Kaliums von den anderen Dopsubstanzen abläuft,
- wie das Kaliumion zum metallischen Kalium reduziert wird,
- warum Silicium zum Einbau von Kalium benötigt wird,
- warum die Dotierung von α -W-Pulver erfolglos bleibt.

Der Einfluß der Dotierprodukte auf die Kinetik der Reduktion wurde bereits in Abschnitt 4.4.4. behandelt. Das Reduktionsverhalten der Wolframosilikate war Gegenstand der Untersuchungen in Abschnitt 5.4.5.

Die Frage nach der Entstehung des metallischen Kaliums wurde bisher nicht untersucht. Die extrem geringe Löslichkeit von Kalium in Wolfram und die Tatsache, daß die Dotierung von α -Wolfram nicht zur Entstehung von Langkristallen /1/ führt, zeigt, daß Einbau und Reduktion bereits vor oder während der α -Wolframbildung stattfindet. Die Korrelation zwischen Aluminiumgehalt und Kaliumgehalt einerseits /28/ und der Stabilisierung des β -Wolframs durch das Aluminium

andererseits legt nahe, daß der Einbau über diese Phase erfolgt.

Zur Untersuchung wurde dotiertes Blauoxid reduziert und der Gehalt an intrakristallin eingebautem Kalium nach der Umwandlung in α -W untersucht, wobei die β -Wolframkonzentration aus den Daten der kinetischen Messungen ermittelt wurden.

In Kap. 4.4.5. werden zwei kristalline α -W-Spezies beobachtet, deren Bildung durch das Auftreten unterschiedlicher Wachstumsreaktionen erklärt wird.

Die Ursache der Versinterung der α -Wolframkristallite wird in einem weiteren Abschnitt behandelt, der ebenfalls den Reinigungsprozeß untersucht. Ausgehend von diesen Ergebnissen wird in Kap. 3. ein Modell vorgeschlagen, das erstmals den Einfluß und die Funktion aller drei Dotierelemente beschreibt und eine Reihe bisher nicht geklärter Phänomene aus dem industriellen Produktionsprozess zu erklären vermag.

6.3. Experimentelles

6.3.1. Präparatives

Zur Darstellung von α - und β -Wolfram wird die in Abschnitt 4.3.1. beschriebene Apparatur verwendet.

6.3.1.1. Darstellung von β -Wolfram

Ca. 30 g Blauoxid werden in ein Porzellanschiffchen eingewogen, das man nach Befestigung am Sackrohr in die Heizzone bringt. Nach Verschließen wird die Apparatur mehrmals abwechselnd evakuiert und mit Argon geflutet. Unter einem Gasstrom von 100 sml min^{-1} Argon wird der Ofen aufgeheizt. Nach Erreichen der Reduktionstemperatur von 830 K wird auf Wasserstoff ($3100 \text{ sml min}^{-1}$) umgeschaltet. Zur Beendigung der Reduktion wird das Schiffchen nach 30 min bei geschlossenem Reaktor in die gekühlte Zone gezogen, der Wasserstoff durch einen Argonstrom von ca. 100 sml min^{-1} ersetzt und langsam bis zu 50 sml min^{-1} Preßluft zugemischt. Nach 20 min kann das Produkt entnommen werden.

6.3.1.2. Darstellung alkalidotierter α -Wolframpulver

Die Dotierung des Blauoxids mit den Alkalisilikaten erfolgt nach dem in 5.3.1.1. beschriebenen Verfahren. Die zur Herstellung der Stammlösung verwendete Alkalihydroxidmenge entspricht ca. 0,042 M:

1.96 g NaOH = 0.042 M

2.77 g KOH = 0.042 M

4.95 g RbOH = 0.042 M

6.36 g CsOH als Lösung = 0.042 M

Das Blauoxid wird im Edelstahlschiffchen in den Reaktor eingebracht und nach abwechselndem Evakuieren und Fluten mit Argon im Wasserstoffstrom (200 sml min^{-1}) 3,5 h bei 1020 K reduziert. Danach wird die Wasserstoffzufuhr unterbrochen und mit Argon geflutet. Nach Abkühlen unter 370 K kann das α -Wolframpulver entnommen werden.

6.3.1.3. Die Reinigung der α -Wolframpulver

Zur Bestimmung des intrakristallin eingebauten Kaliums ist es erforderlich, alle an der Oberfläche haftenden Kaliumverbindungen zu entfernen.

Durch Auswaschen mit einem Flußsäure/Salzsäuregemisch, wie es in der Industrie üblich ist, kann nur ein Teil der

Dopsubstanzen entfernt werden. In einem zweistufigen Reinigungsverfahren wird das Wolframpulver zuerst im CO_2/H_2 -Strom 4 h auf 1270 K erhitzt. Dies geschieht in der bereits beschriebenen Reduktionsanlage (Kap. 4.3.1.), wobei der größte Teil des Schmelzüberzuges entfernt wird (vergl. Fig. 6.12).

Anschließend wird das Pulver in der nachfolgend beschriebenen Temperanlage (Fig. 6.1) bei 2300 K 20 min. getempert. Längere Temperzeiten senken den Kaliumgehalt nicht, führen aber zu unerwünscht starker Versinterung.

Kernstück der Anlage ist ein Wolframrohrföfen (Fig. 6.2), mit dem Temperaturen bis 2700 K erreicht werden.

Aus einer Gasversorgungsanlage (1), die über Flowcontroller geregelt wird, versorgt man den Wolframrohrföfen (2) mit Formiergas. Die Stromversorgung besteht aus einem Schweißumformer (4) mit einer maximalen Dauerleistung von 14 KW. Die Temperaturmessung erfolgt über ein optisches Pyrometer (3).

Die Temperatur vs Leistung N bzw. Strom I-Kurve ist in Fig. 6.3 dargestellt.

Als Tiegelmaterial wird eine 7 mm breite und 30 mm lange Zirkondioxid-Rinne verwendet.

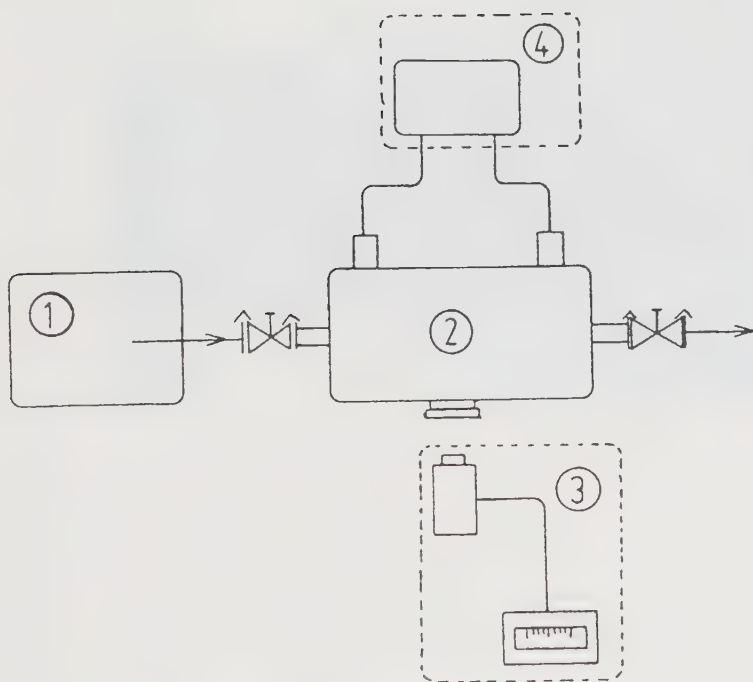


Fig. 6.1 Hochtemperatur-Temperanlage

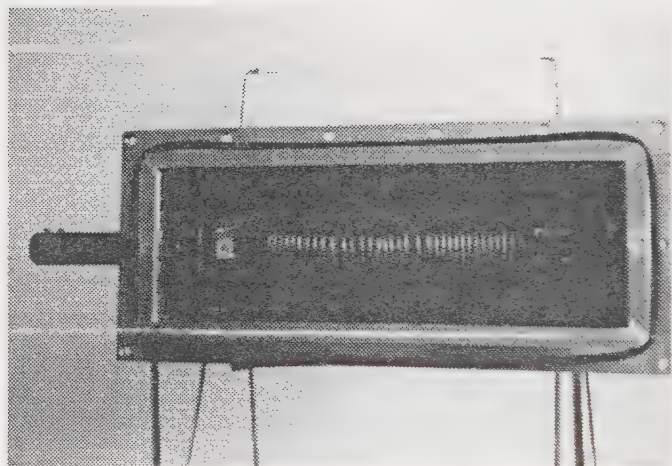


Fig. 6.2 Innenansicht des Wolframofens

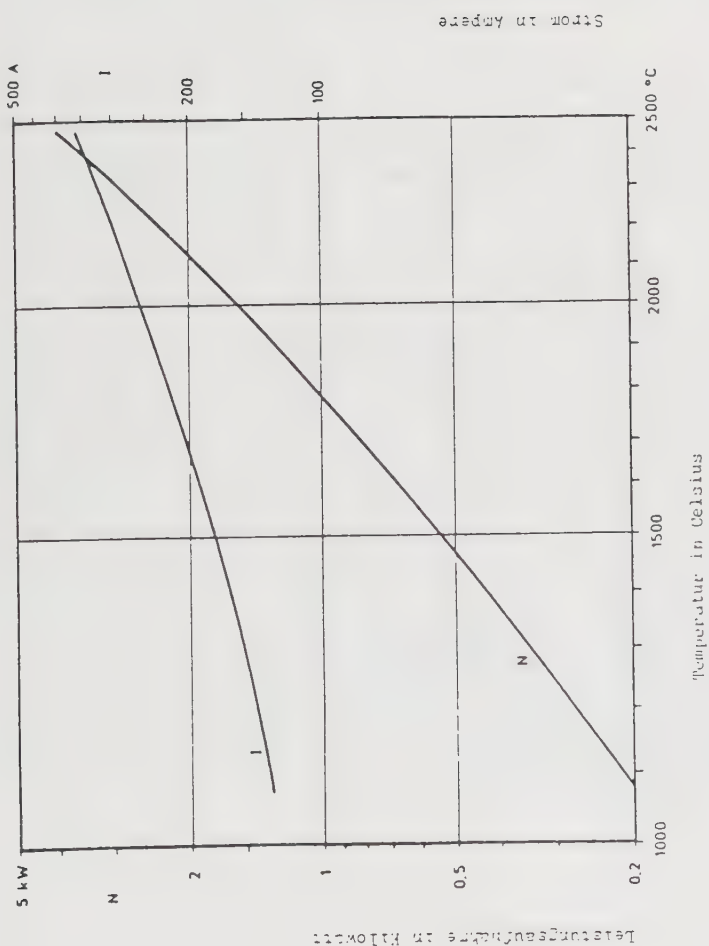


FIG. 6.3 Leistungsaufnahme/Strom vs Temperatur des Wolframrohrofens

6.3.1.4. Kaliumgehalt von α -Wolfram in Abhängigkeit der intermediär entstandenen β -Wolframmenge und der Reduktionstemperatur

Die Korrelation zwischen Aluminiumkonzentration und Kaliumgehalt einerseits und der Stabilität der β -Wolfrumphase andererseits legt nahe, daß zwischen β -Wolfram- und Kaliumkonzentration ebenfalls ein Zusammenhang besteht. Durch Reduktion von K-Si-Al-gedoptem Blauoxid mit konstantem Kalium- und Siliciumgehalt, bei verschiedenen Aluminiumgehalten und verschiedener Temperatur werden α -Wolframpulver hergestellt, deren Kaliumgehalt nach dem Reinigen (siehe 6.3.1.3.) mit AAS (siehe 5.3.2.3.) bestimmt wird. Als Maß für die intermediär entstandene β -Wolframmenge eignet sich die Fläche unter der Impulsrate-Zeit-Kurve der HTBE-Messung (vergl. Kap. 4.3.4.), die durch Auswiegen bestimmt wird. Als willkürliche Konzentrationseinheit dient das Papiergewicht in Milligramm.

Die Reduktion wird bei 800 K, 950 K und 1100 K durchgeführt.

6.3.2. Elektronenmikroskopische Untersuchungen

Zur Charakterisierung der Wolframpulver und der Schmelzüberzüge werden REM, EDX und SAM angewandt.

6.3.2.1. REM und EDX

Die Untersuchung von Morphologie und Zusammensetzung der Proben erfolgt im Rasterelektronenmikroskop (REM), das mit einem Zusatz zur energiedispersiven Röntgenspektralanalyse (EDX) ausgerüstet ist. Verwendet wurden die Geräte Jeol CF 35 mit LINK-EDX oder AMRAY 1200B mit ORTEC-EEDSII-EDX.

Die Präparation erfolgt in üblicher Weise durch Aufkleben der Pulver auf einen Objektträger. Das Aufbringen einer Goldschicht durch Sputtercoating verhindert das Aufladen der Probe. Erhebliche Schwierigkeiten bereitet das Unterscheiden von Wolfram und Silicium mit EDX. Die $\text{SiKL}_{1,2}$ -Linie kann nur bei Abwesenheit von Wolfram eindeutig identifiziert werden. Die Analyse von Kalium und Aluminium ist unproblematisch.

Die Elementaranalyse der Oberflächenüberzüge bei den industriellen Pulverproben und den Vorsinterstäben erfolgt mit der Augerelektronenspektroskopie-Methode. Zur Verfügung stand ein hochauflösendes SAM 600 (Scanning Anger Microprobe) der Firma Perkin-Elmer. Mit diesem Gerät gelingt die halbquantitative Analyse dünner Oberflächenschichten (ab ca. 1 nm) mit einer lateralen Auflösung von 50 nm.

Durch Beschießen der Probe mit Argonionen können Oberflächenschichten abgesputtert werden. Dieses Verfahren wird zur Analyse der Nahtstelle zweier α -Wolframbkörner verwendet. Es werden alle Elemente ab Li aufwärts erfaßt.

6.3.3. Röntgenographische Untersuchungen

Das unter 4.3.3.1 beschriebene Goniometer und Meßverfahren findet bei der Vermessung der Linienprofile des (110), (200) und (211)-Reflexes von α -Wolframpulvern Anwendung. Die numerische Auswertung wird nicht durchgeführt. Da die Arbeit an anderer Stelle weiterläuft, ist hier nur eine grobe Klärung der Tempervorgänge erforderlich. Eine Fourier-Analyse wird wegen des großen Rechenaufwandes nicht durchgeführt.

6.4. Ergebnisse

6.4.1. Morphologie von undotierten und alkalidotierten α -Wolframpulvern

Der Einfluß der Dotierelemente auf die Morphologie von Wolframpulvern ist bekannt und war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen /27,29,30,33/.

So stellen alle Autoren unterschiedlichen kristallinen Habitus fest und schließen daraus auf ein Kornwachstum, das im Falle des dotierten Pulvers rascher verläuft. H. MAYER führt das gesteigerte Wachstum auf eine Erhöhung des Wasserpartialdrucks durch Bildung von Kaliumoxid zurück.

In dieser Arbeit wird ein anderer Transportmechanismus vorgeschlagen.

Fig. 6.4 zeigt, daß das undotierte α -Wolframpulver aus gut kristallisierten, 1 μ m großen Teilchen mit niedrig indizierten Flächen und aus deutlich kleineren "Krümeln" besteht, die Reste des primär durch pseudomorphe Umwandlung entstandenen α -Wolframs sind.

Trotz gleicher Reduktionsbedingungen treten bei alkalidotierten Proben um den Volumenfaktor 100 größere, polygonale Kristalle auf, die bereits miteinander versintert scheinen. "Krümel" beobachtet man entweder gar nicht (Fig. 6.5 und 6.7) oder sie lösen sich bereits zugunsten der

knolligen Kristalle auf (Fig. 6.6).

Alle alkalidotierten Proben besitzen den gleichen Habitus. Die Kristallite sind von einer Schmelzschicht überzogen (Fig. 6.5 bis 6.8), die die Körner miteinander verklebt.

Die Ausbildung von energetisch ungünstigen Flächen mit hohen Indizes und die Größe der Teilchen deuten auf einen Fluidphasentransport hin. Der Andrang an transportiertem Wolfram ist so groß, daß die Ausbildung kristallisierter Körner nicht mehr möglich ist.

Die chemische Zusammensetzung des Überzugs wird in Abschnitt 6.4.2. untersucht.

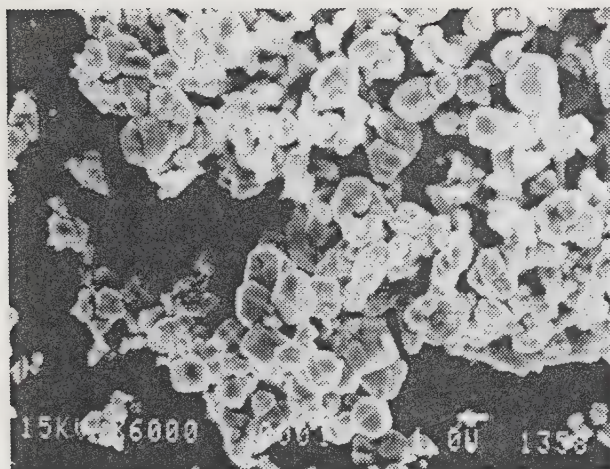


Fig. 6.4 Undotiertes α -Wolframpulver
(REM, 6000x)

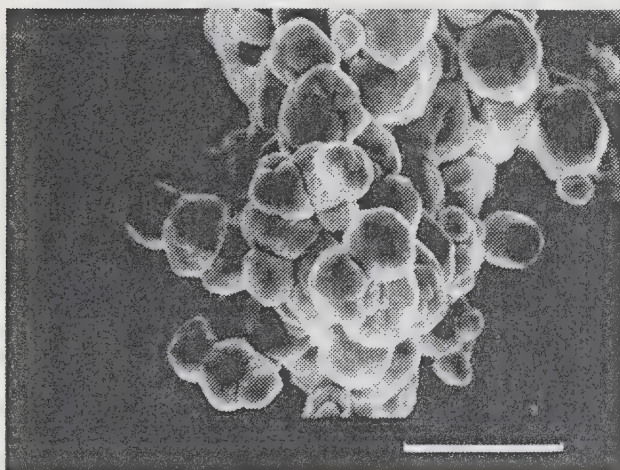


Fig. 6.5 Natriumdotiertes α -Wolframpulver
(REM, 3000x)

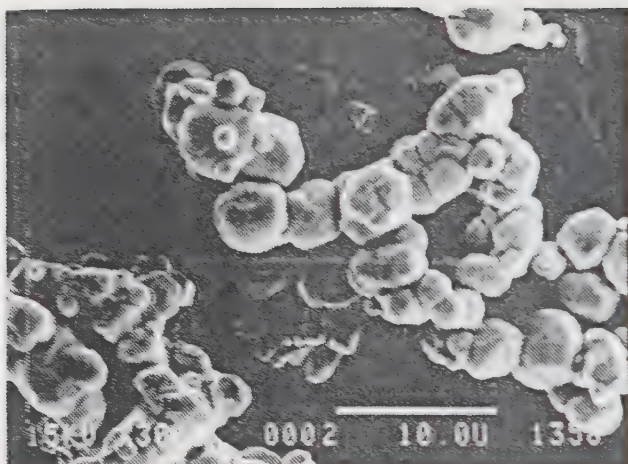


Fig. 6.6 Kaliumdotiertes α -Wolframpulver
(REM, 3000x)

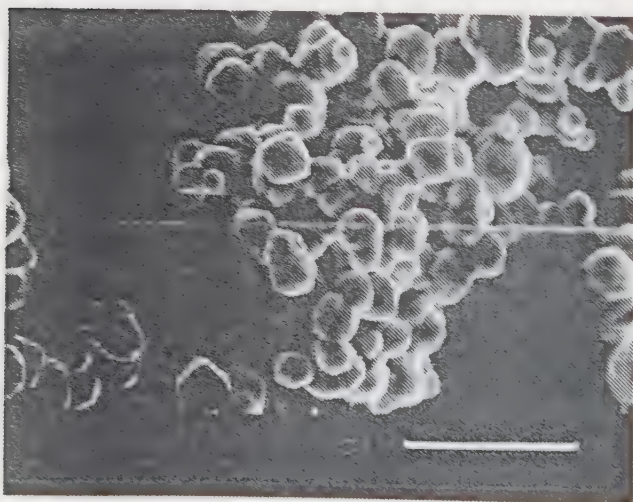


Fig. 6.7 Rubidiumdotiertes α -Wolframpulver,
Cs-dotiertes α -Wolframpulver besitzt
gleiches Aussehen (REM, 3000x)

6.4.2. REM- und SAM-Untersuchungen des Schmelzüberszugs

Der Schmelzüberszug auf Fig. 6.8 bildet zwischen den einzelnen Körnern deutlich Menisken. Er umhüllt die 3-7 μm durchmessenden Körner mit einem 0,2 bis 0,5 μm starken Überzug, der in der Augerspektroskopischen Analyse die Peaks von Kalium, Silicium, Wolfram und Sauerstoff zeigt (Fig. 6.8a).

Bei den stark dotierten Proben (Fig. 6.9 und 6.10) treten zudem 0,1-0,5 μm breite und bis zu 10 μm lange Spalten auf, die durch Schrumpfung dieser Schicht beim Erstarren entstanden sind.

Beim Erhitzen im Elektronenstrahl, wie es bei der Augeranalyse auftreten kann, werden Temperaturen um 970 K erreicht. Unter diesen Bedingungen benetzt die Schmelze die Wolframkörner nicht mehr und läuft zu Wülsten zusammen. Hierbei tritt die metallische Kornoberfläche zutage (Fig. 6.11).

Durch Waschen der Pulver in einem 40:60 Gemisch von konz. Flußsäure und konz. Salzsäure wird der Schmelzüberszug nur scheinbar vollständig entfernt und die Sinterhalse der Wolframkörner treten zutage (Fig. 6.12).

Aufgrund solcher Aufnahmen wurde lange Zeit angenommen, daß bereits bei der Reduktion das Versintern der Wolframpartikel einsetzt.

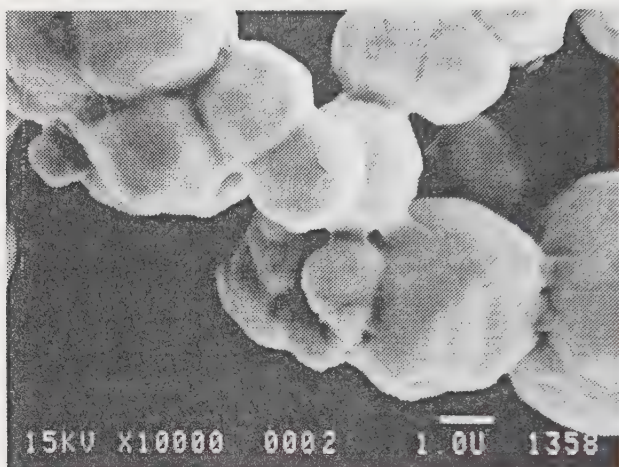


Fig. 6.8 Kaliumdotiertes α -Wolframpulver
mit Schmelzüberzug (REM, 10000x)

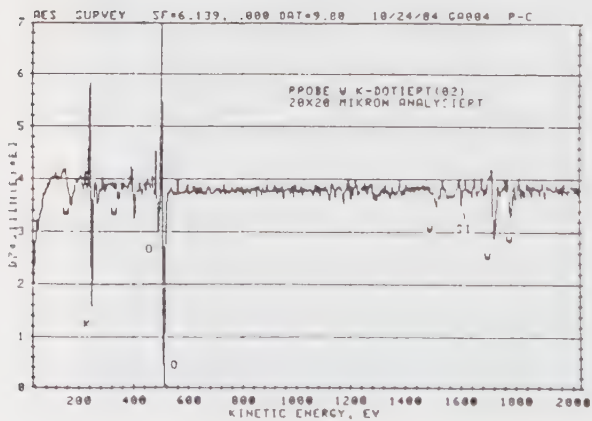


Fig. 6.8a Augerelektronenspektrum der Probe
in Fig. 6.8

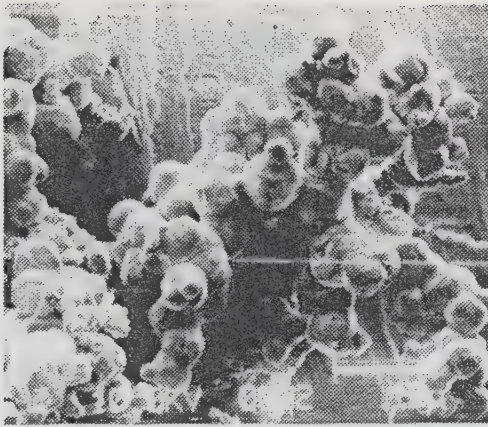


Fig. 6.9 Kaliumdotiertes α -Wolfram nach Aufschmelzen der Oberflächenschicht unter Elektronenbeschuß im SAM (SE-BILD, 2000x)

Überraschend ist daher (Fig. 6.13), daß nach dem vollständigen Abtransport der Schmelze (hier bleibt SiO_2 zurück) eine deutliche Spaltenbildung zwischen den Körnern bemerkbar ist. Eine Versinterung hat hier noch nicht stattgefunden.

Auger-Untersuchungen an industriellem Schüttgut bestätigen diese Vermutung (Fig. 6.14 - 6.17). Nach dem Abtrag von ca. 200 nm durch Sputtern lassen sich an den Nahtstellen die Elemente K, Si, O und W immer noch nachweisen.

Bemerkenswert sind die in Fig. 6.13 sichtbaren dunklen Stellen auf den Kristallen. Offensichtlich handelt es sich hier um Bezirke geringerer Massendichte. Mit Hilfe der EDX gelingt es, Kalium als Ursache der Verringerung der SE-Aus-

beute zu identifizieren. Es muß daher angenommen werden, daß bereits hier keine homogene Verteilung von Kalium im α -Wolframkristall mehr vorliegt.

Industrielle Pulver sind ebenfalls mit einem Schmelzüberzug versehen.

Die Auger-Analyse zeigt ebenfalls die Anwesenheit von K, Si, O und W, wobei beim Vorsinterstab (Fig. 6.20) zusätzlich noch N und P auftritt (Fig. 6.18 und 6.19). Aluminium ist nur in sehr geringen Mengen nachweisbar (<3 Al%). Dies deutet auf nahezu vollständigen Einbau ins α -Wolframmgitter hin, da auch Al-reiche Ausscheidungen nicht gefunden werden.



Fig. 6.10 Ausschnitt aus 6.9
(SE-Bild, 5000x)

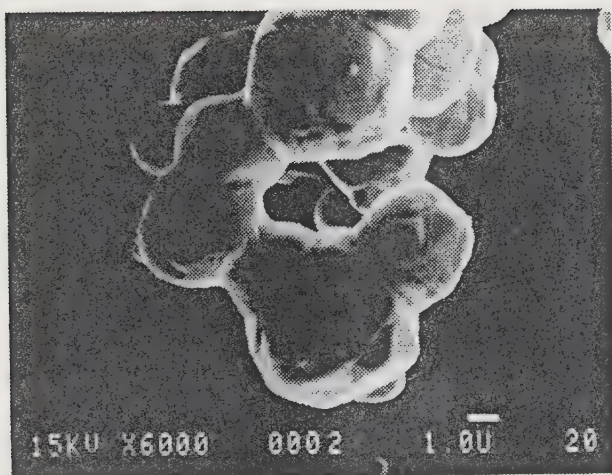


Fig. 6.12 Kaliumdotiertes α -Wolframpulver nach HF/HCl-Waschung (REM, 6000x)

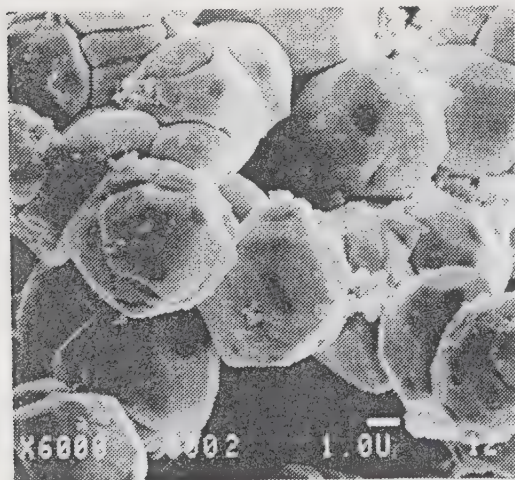


Fig. 6.13 Kaliumdotiertes α -Wolframpulver nach Entfernung des Schmelzüberzugs im H_2/CO_2 -Gemisch (REM, 6000x)

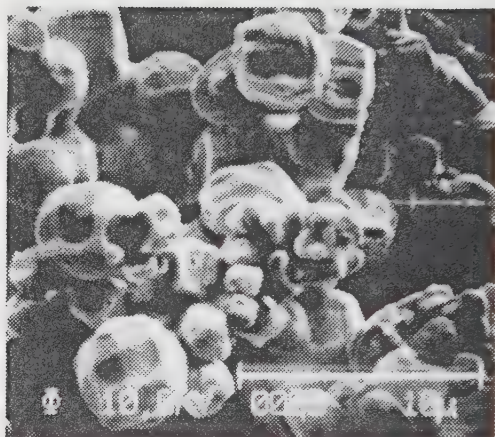


Fig. 6.11 Im Elektronenstrahl aufgeschmolzener Überzug (SE-Bild, 4500x)

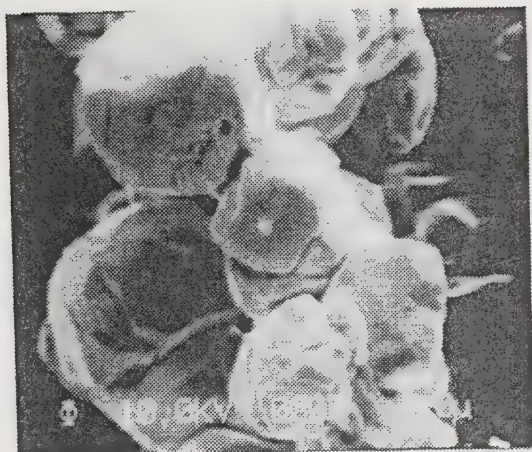


Fig. 6.14 Wolfram-Schüttgut aus der Industrie-
produktion (SE-Bild, 10000x)



Fig. 6.15 Probe Fig. 6.14 nach Absputtern von
100nm durch Argonbeschuß
(SE-Bild, 10000x)

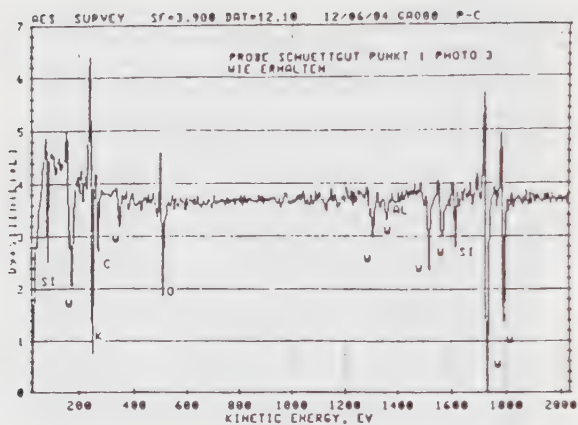


Fig. 6.16 Augerelektronenspektrum von Probe
Fig. 6.14, Pkt.1

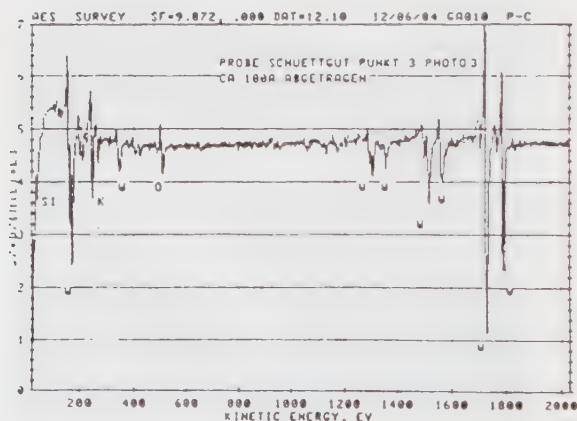


Fig. 6.17 Augerelektronenspektrum von Probe
Fig. 6.15, Pkt.3

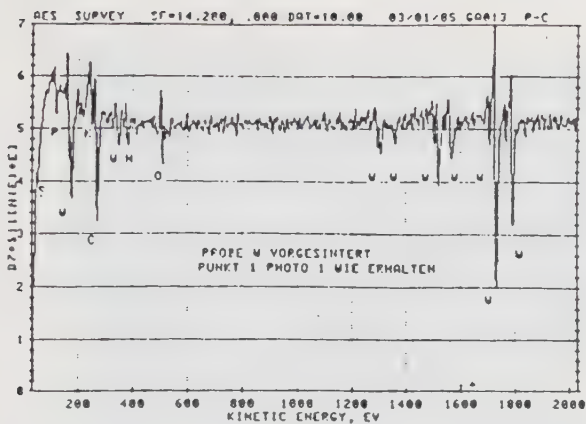


Fig. 6.18 Augerelektronenspektrum eines Wolframvorsinterstabs

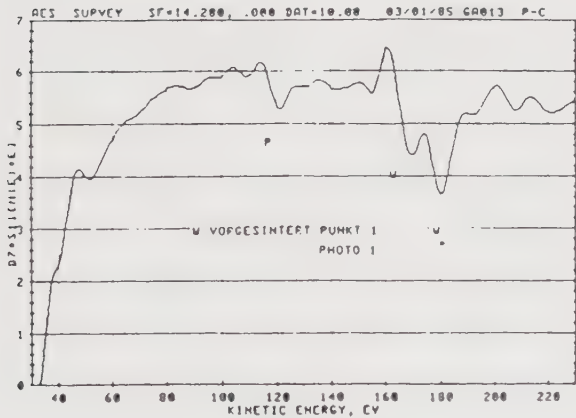


Fig. 6.19 Teilspektrum aus Fig. 6.18

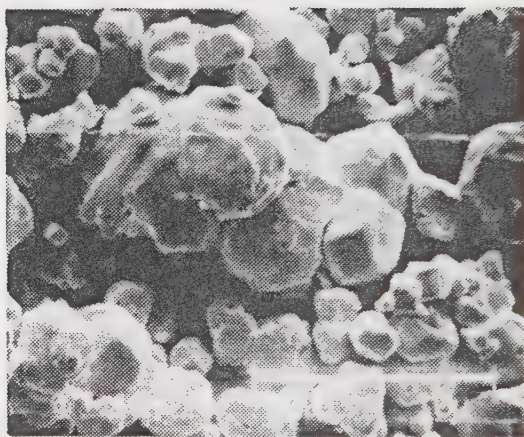


Fig. 6.20 Wolframvorsinterstab (SE-Bild, 4500x)

6.4.3. Einfluß der intermediären β -Wolframkonzentration auf den Kaliumgehalt von α -Wolfram

Die Ergebnisse der unter 6.3.1.4. beschriebenen Versuche (Fig. 6.22 und 6.23) zeigen, daß die Kaliumaufnahme aus den auf der Oberfläche der Reduktionsprodukte vorhandenen Kaliumverbindungen mit steigender β -Wolframkonzentration und bei höheren Temperaturen zunimmt.

$c_{\beta-W}$ $T(K)$ c_K	$\beta-W$ c_K	$\beta-W$ c_K	$\beta-W$ c_K
800	410 10	690 25	1040 35
950	320 25	600 65	920 80
1100	110 ca.5	240 10	400 10

Fig. 6.22 Konzentration des intrakristallinen Kaliums in α -Wolfram in Abhängigkeit der intermediären β -Wolfram-Menge und der Temperatur

Bei niedrigeren Temperaturen wird trotz höherer β -Wolframkonzentration weniger intrakristallines Kalium gefunden. Die Darstellung von $C_{K^+}^{\text{intrakristallin}}$ als Funktion $f(C_{\beta-W}; T)$ (Fig 6.23) zeigt, daß die geringe Mobilität der Kaliumionen bei niederen Temperaturen einerseits und die geringen β -Wolframkonzentrationen bei hohen Temperaturen andererseits den Kaliumgehalt des α -Wolframs vermindern. Bei 950 K verläuft der Einbau am effektivsten.

Die Aufnahme von Kalium erfolgt über die β -Wolframphase, wobei Aluminium über seinen, das β -W stabilisierenden Effekt die Aufnahme verbessert. Bei Erhöhung der Aluminiumkonzentration steigt die Kaliumkonzentration in α -Wolfram nicht im gleichen Maße. Die zunehmende Abdeckung der Oberfläche mit einer Aluminiumoxidschicht behindert jetzt die Diffusion des Kaliums aus der Schmelze ins β -Wolframtitter.

Zum optimalen Einbau von Kalium muß also letztlich ein Kompromiß zwischen Temperatur und Aluminiumdotierkonzentration gefunden werden.

$c_K(\text{Intrakristallin}) \text{ in } \text{ppm}$

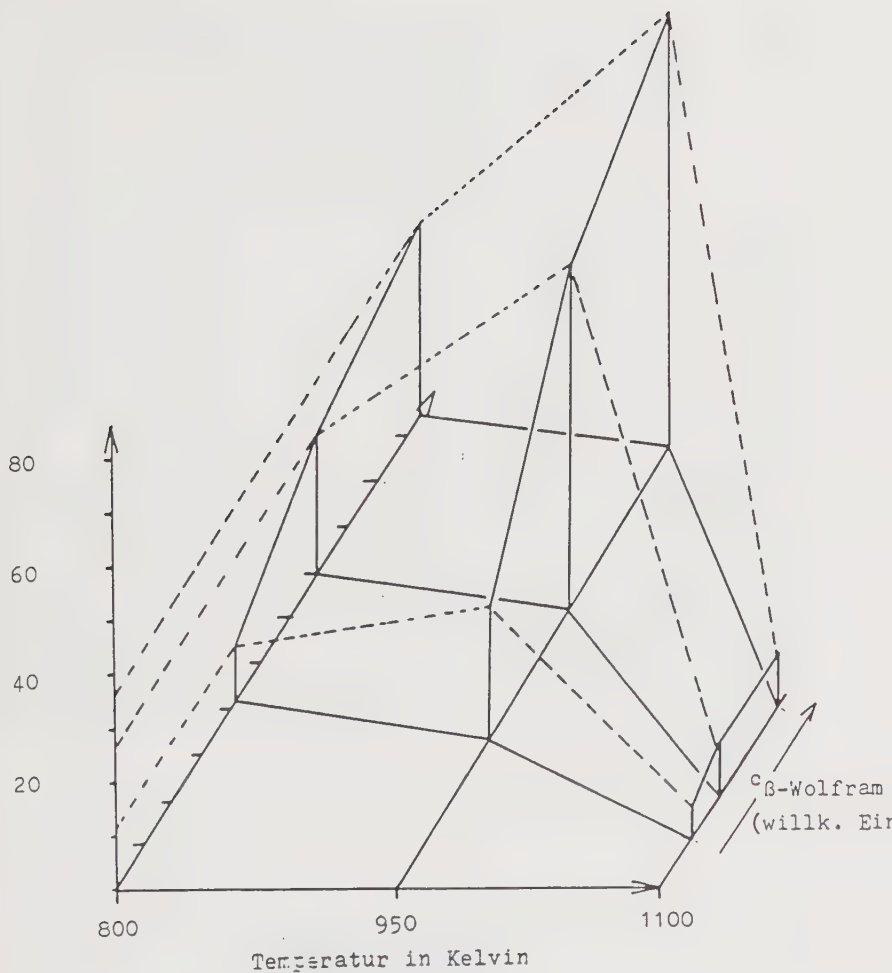


Fig. 6.23 Intrakristalline Kalium-Konzentration in Abhängigkeit der Temperatur und des intermediären β -Wolframgehalts

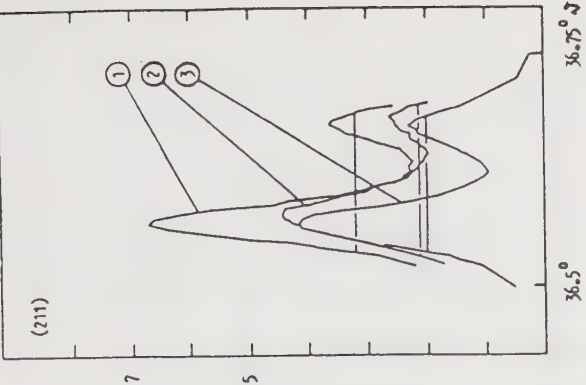
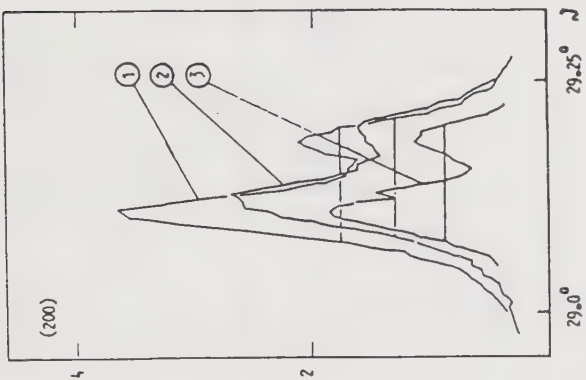
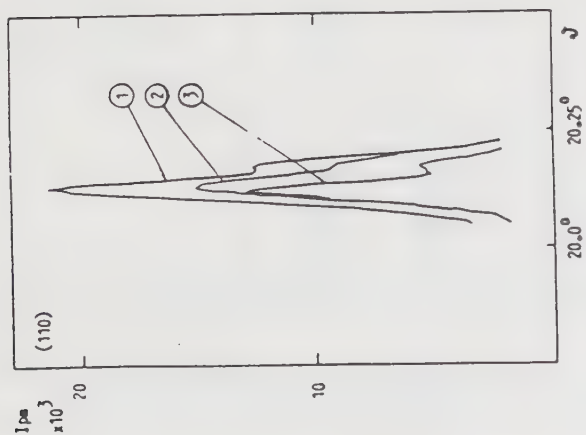
6.4.4. Einfluß von Dotierung und Reduktionszeit auf die innere Struktur von α -Wolfram

Als Proben werden dotierte Wolframpulver mit 3 h und 8 h Reduktionszeit und ein undotiertes Pulver mit 3 h Reduktionszeit verwandt. Die Linienprofile (Fig. 6.24) zeigen, daß die dotierten Pulver stärker gestört sind als undotierte, die Gitterspannungen aber durch Tempern abgebaut werden.

Die Gitterkonstante der versetzungs- oder spannungsarmen Proben ist größer ($a_0 = 316,68_5$ pm) als die der stark gestörten Probe ($a_0 = 316,60_0$ pm) (Fig. 6.25 und 6.26).

Wegen der geringen Datendichte kann nur vermutet werden, daß beim Tempern Kornvergrößerung und Spannungsabbau eintritt, wobei gleichzeitig Aluminium ins Gitter eingebaut wird.

Diese Arbeit wird an anderer Stelle fortgesetzt.



- ① dotiert, 8h bei 1170 K reduziert
- ② dotiert, 3h bei 1170 K reduziert
- ③ undotiert, 3h bei 1170 K reduziert

Fig. 6.24 Linienprofile von α -Wolfram, Cu KL_{1,2}, 35KV, 30mA

$\lambda(\text{Cu})$	hkl	2θ	$a_0(\text{nm})$	
KL ₁	110	40.24 ₀	0.31667	Probe U 3 Mittelwert a_0 : 0.31668 ₅ nm
	200	58.21 ₅	0.31668	
	211	73.13 ₅	0.31669	
KL ₂	110	40.34 ₀	0.31670	
	200	58.37 ₅	0.31668	
	211	73.34 ₅	0.31669	
KL ₁	200	58.24 ₀	0.31656	Probe K 3 Mittelwert a_0 : 0.31660 ₀ nm
	211	73.16 ₀	0.31659	
KL ₂	200	58.38 ₅	0.31662	
	211	73.36 ₅	0.31663	
KL ₁	110	40.24 ₀	0.31667	Probe K 8 Mittelwert a_0 : 0.31667 ₀ nm
	200	58.22 ₀	0.31665	
	211	73.14 ₀	0.31667	
KL ₂	110	40.34 ₅	0.31666	
	200	58.37 ₀	0.31670	
	211	73.35 ₀	0.31667	

Fig. 6.25 Bestimmung der Gitterkonstanten a_0 von dotierten und undotierten α -Wolframproben

Probe	HHB (110) $[\text{grad}]$ KL _{1,2}	HHB (200) $[\text{grad}]$		HHB (211) $[\text{grad}]$	
		KL ₁	KL ₂	KL ₁	KL ₂
Undotiert 3h, U 3	0.100	0.130	0.065	0.115	0.045
Kaliumdotiert 3h, K 3	0.200	0.265	0.265	0.190	0.085
Kaliumdotiert 8h, K 8	0.200	0.140	0.065	0.130	0.050

Fig. 6.26 Halbhöhenbreite (HHB) von dotierten und undotierten α -Wolframproben nach 3h und 8h Temperaturzeit

7. Anhang

7.1. Literaturverzeichnis

- / 1/ H.-H. Kuhlmann, pers. Mitteilung
- / 2/ L. Scheiner, HTHP 6, 367-370, (1974)
- / 3/ A. Barna, I. Gaal, O. Geszti-Herkner, G. Radnoczi, L. Uray, HTHP 10, 197-205, (1978)
- / 4/ O. Horacsek, L. Barda, HTHP 13, 495-502, (1981)
- / 5/ J. L. Walter, C. L. Briant, E. F. Koch, Met. Trans. A, 13A, 1501-1510, (1982)
- / 6/ T. J. Godfrey, R. J. Lewis, D. A. Smith, G. D. W. Smith, JLCM 44, 319-326, (1976)
- / 7/ W. D. Coolidge, US-Patent 1 082 933, (1912)
- / 8/ D. B. Snow, Met. Trans. 3, 2553-2554, (1972)
- / 9/ H. G. Sell, D. F. Stein, R. Stickler, A. Joshi, E. Berkey, J. Inst. Met. 100, 275-288, (1972)
- /10/ G. Das, Met. Trans. 2, 3239-3241, (1971)
- /11/ S. Friedman, J. Brett, Met. Trans. 1, 3225-3231, (1970)
- /12/ G. D. Rieck, HTHP 2, 149-154, (1970)
- /13/ R. C. Koo, Trans. AIME 239, 1996-1997, (1967)
- /14/ G. D. Rieck, Acta Met. 4, 47-51, (1956)
- /15/ D. S. Parson, J. Electrochem. Tech. 3, Nr. 9-10, 280-283, (1965)

- /16/ T. Millner, Z. anorg. allg. Chemie 292, 25-27, (1957)
- /17/ A. Miller, G. D. Barnett, J. Electrochem. Soc. 109, Nr. 10, 973-976, (1962)
- /18/ A. J. Hegedüs, T. Millner, J. Neugebauer, K. Sasvari, Z. anorg. allg. Chemie 281, 64-82, (1955)
- /19/ J. Neugebauer, A. J. Hegedüs, T. Millner, Z. anorg. allg. Chemie 293, 241-250, (1958)
- /20/ G. Hägg, N. Schönberg, Acta Cryst. 7, 351-352, (1954)
- /21/ J. Neugebauer, Acta Tech. Acad. Sci. Hung. 78, Nr. 3-4, 279-282, (1974)
- /22/ W. R. Morcom, W. R. Worrell, H. G. Sell, H. I. Kaplan, Met. Trans. B 5, 155-161, (1974)
- /23/ S. Basavaiah, S. R. Pollack, J. Appl. Phys. 39, Nr. 12, 5548-5556, (1968)
- /24/ H. Hartmann, F. Ebert, O. Bretschneider, Z. anorg. allg. Chemie 198, 116-140, (1931)
- /25/ T. Millner, A. J. Hegedüs, K. Sasvari, J. Neugebauer, Z. anorg. allg. Chemie 289, 289-312, (1957)
- /26/ L.-C. Dufor, Bull. Soc. Chim. France (1966), 2107-8
- /27/ H. Mayer, E. Lassner, M. Schreiner, B. Lux, HTHP 13, 529-539, (1981)
- /28/ S. Yamazaki, I. Koseki, S. Ogura, R. Akiyama, 8. Planseeseminar, Reutte/Tirol, (1974)
- /29/ R. Haubner, W. D. Schubert, E. Lassner, B. Lux, R&HM, Sept. 1983, 108-115

- /30/ R. Haubner, W. D. Schubert, E. Lassner, H. Hellmer,
B. Lux, R&HM, Dez. 1983, 156-163
- /31/ P. Taskinen, M. H. Tikkanen, Scand. J. Met. 6,
223-227, (1977)
- /32/ P. Taskinen, P. Hytönen, M. H. Tikkanen, ibid,
228-232
- /33/ A. Taskinen, P. Taskinen, S. Vuorinen, M. H.
Tikkanen, ibid, 233-237
- /34/ E. Lassner, H. Petter, B. Tiles, Planseeberichte
für Pulvermetallurgie 23, 86-99, (1975)
- /35/ F. Benesovsky, P. Braun, W. Färber, E. Lassner, H.
Petter, B. Tiles, F. P. Viehböck, ibid, 101-120
- /36/ R. Eck, B. Tiles, H. Wagner, Radex-Rundschau 2,
194-200, (1977)
- /37/ J. Neugebauer, Planseeberichte für Pulvermetallur-
gie Band 23, 77-85, (1975)
- /38/ R. Hasegawa, T. Kurosowa, T. Yagihashi, Trans. JIM
15, 75-82, (1974)
- /39/ T. R. Wilken, W. R. Morcom, C. A. Wert, J. B. Wood-
house, Met. Trans. B 7, 589-597, (1976)
- /40/ A. K. Basu, F. R. Sale, J. Mat. Sci. 12, 1115-1124,
(1977)
- /41/ H. J. Lunk, Neue Hütte 27, Nr. 9, 329-334, (1982)
- /42/ H. J. Lunk, P. Schade, ibid, Nr. 10, 382-387,
(1982)
- /43/ G. V. Yukhnevich, Russ. J. Inorg. Chem. 5, Nr. 9,
1034-1036, (1960)

- /44/ N. P. Krauzol'dt, E. S. Razgon, D. V. Drobot, V. M. Amosov, *ibid* 21, Nr. 12, 1763-1766, (1976)
- /45/ M. B. Varfolomeev, H. J. Lunk, W. Hilmer, *ibid* 28, Nr. 5, 673-676, (1983)
- /46/ H. J. Lunk, *Wissenschaft und Fortschritt* 33, Nr. 4, 138-143, (1983)
- /47/ A. Hussain, L. Kihlberg, A. Klug, *JSSC* 25, 189-195, (1978)
- /48/ J.-M. Reau, C. Fouassier, *Bull. Soc. Chim. France* 1971, Nr. 2, 398-402
- /49/ B. Domenges, F. Studer, B. Raveau, *Mat. Res. Bull.* 18, 669-676, (1983)
- /50/ Danneberg et al, *Osrambericht* 12/75 (FA), 2/75 (FF), nicht veröffentlicht
- /51/ L. Bartha, A. Kiss, J. Neugebauer, T. Nemeth, *HTHP* 14, 1-10, (1982)
- /52/ A. B. Kiss, G. Gyarmathy, *J. Mat. Sci.* 17, 1955-1962, (1982)
- /53/ G. Kohlstrung, *Phys. Stat. Sol.* 2, 85-96, (1962)
- /54/ H. Henkes, *ibid* 9, K105-K107, (1965)
- /55/ P. Kohlmüller, *Anal. Chemie* 4, 1187, (1959)
- /56/ E. Salje, A. F. Carley, M. W. Roberts, *JSSC* 29, 237-251, (1979)
- /57/ J.-F. Marucco, A. Htiwech, *JSSC* 40, 197-202, (1981)
- /58/ W. Sahle, M. Nygren, *JSSC* 48, 154-160, (1983)
- /59/ M. Sundberg, *JSSC* 35, 120-127, (1980)
- /60/ L. A. Bursill, *JSSC* 48, 256-271, (1983)

- /61/ B. Gerand, G. Nowogrocki, J. Guenot, M. Figlarz, JSSC 29, 429-434, (1979)
- /62/ J. Booth, T Ekström, E. Iguchi, R. J. D. Tilley, JSSC 41, 293-307, (1982)
- /63/ I. J. McColm, R. Steadman, S. J. Wilson, JSSC 29, 242-249, (1979)
- /64/ J. G. Allpress, R. J. D. Tilley, M. J. Sienko, JSSC 3, 440-451, (1971)
- /65/ Gmelin newsletter Nr. 9, (1985)
- /66/ Y. Shimony, L. Ben-Dor, J. Mat. Sci. 2, 353-354, (1983)
- /67/ P. G. Dickens, M. S. Wittingham, Quart. Rev. 22, 30-45, (1968)
- /68/ P. G. Dickens, A. C. Halliwell, D. J. Murphy, M. S. Wittingham, Trans. Faraday Soc. 67, 794-800, (1971)
- /69/ O. Glemser, C. Naumann, Z. anorg. allg. Chemie 265, 288-302, (1951)
- /70/ P. G. Dickens, R. J. Hurditch, Nature 215, (1967)
- /71/ J. L. Meijering, G. D. Rieck, Phillips Techn. Rundschau 19, 113-117, (1957/58)
- /72/ T. Millner, Acta Techn. Hung. 70, 269-271, (1971)
- /73/ D. M. Moon, 6. Plansee-Seminar, Reutte, (1968)
- /74/ D. M. Moon, R. C. Koo, Met. Trans. 2, 2115-2122, (1971)
- /75/ T. Zhengji, R&HM Dez. 1984, 168-172

- /76/ A. Kochendörfer, Z. f. Kristallographie, 393-482, (1944)
- /77/ P. Turchi, G. Treglia, F. Ducastelle, J. Phys. F: Met. Phys. 13, 2543-2567, (1983)
- /78/ S. Geller, Acta Cryst. 9, 885-889, (1956)
- /79/ B. Domenges, N. K. McGuire, M. O'Keeffe, JSSC 56, 94-100, (1985)
- /80/ K. J. Matsumoto, Y. Sasaki, Bull. Chem. Soc. Jap. 49, 156-158, (1976)
- /81/ T. R. Anantharaman, J. W. Christian, Acta Cryst. 9, 479-486, (1956)
- /82/ E. Iguchi, R. J. D. Tilley, JSSC 24, 131-141, (1978)
- /83/ J. Neugebauer, A. J. Hegedüs, T. Millner, Z. anorg. allg. Chem. 302, 50-59, (1959)
- /84/ J. A. M. v. Liempt, Z. anorg. allg. Chem. 120, 267-276, (1922)
- /85/ T. E. Gier, D. C. Pease, A. W. Sleight, T. A. Bither, Inorg. Chem 7, 1646f, (1968)
- /86/ M. G. Charlton, Nature 174, 703, (1954)
- /87/ M. G. Charlton, Nature 169, 109, (1952)
- /88/ P. Barret, Compt. Rend. 252, 3258-3260, (1961)
- /89/ J. Bousquet, G. Perchan, ibid 258, 3869ff, (1964)
- /90/ J. Bousquet et al, ibid 258, 934ff, (1964)
- /91/ J. Bousquet et al, ibid 256, 694ff, (1963)
- /92/ P. Barret, L. C. Dufour, ibid 258, 2337ff, (1964)

- /93/ P. Barret, Reactivity of Solids, 442-455, Ed. G.-M. Schwab, Elsevier, Amsterdam 1965
- /94/ L.G. Austin, Indust. Eng. Chem. 53, 659-661, (1961)
- /95/ H. Zeilinger, Diplomarbeit, LMU München (1985)
- /96/ J. O. Hougen, R. R. Reeves, G. G. Mannella, Indust. Eng. Chem. 48, 318-320, (1956)
- / 97/ J. S. Anderson, Reaction Kinetics in Heterous Chemical Systems, 713-731, Ed. P. Barret, Elsevier, Amsterdam 1975
- / 98/ L. L. Y. Chang, JACer. Soc. 52, 527ff, (1969)
- / 99/ H. L. Spier, Thesis, TU Eindhoven, (1961)
- /100/ A. Bartha et al, 10. Plansee-Seminar Reutte, (1981)
- /101/ A. Pacz, US-Pat. 1 410 499, (1922)
- /102/ V. Scherer, OSRAM-Forschung München, nicht veröffentlicht
- /103/ H. Mori, R&HM, Dez. 1982, 153-156
- /104/ Gmelin, W-Erg.-Bd. A1, 127, Zit. 1-43
- /105/ R. J. Dinter, Pers. Mitteilung
- /106/ J. Qvick, R&HM, Sept. 1984, 121-131
- /107/ Kümmel, Pers. Mitteilung
- /108/ V. I. Konstantinov, ref. Gmelin, W-Erg.-Bd. A1, S. 161, Zit. 1
- /109/ J. L. Walter, Trans. AIME 239, 272ff, (1967)
- /110/ H. Hansen, K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys", 2nd Edition, McGraw-Hill Book Comp., New York 1958

- /111/ L. D. Clark, M. S. Wittingham, R. A. Higgins, JSSC
5, 487-493, (1972)
- /112/ Z. Zhiqiang, Plansee-Bericht 1985, 337-348
- /113/ L. Shu-jie, ibid, 387-402
- /114/ L. Shu-jie, ibid, 413-429
- /115/ Y. V. Plyuto, I. V. Uvavova, M. P. Savyah,
Poroshkovaya Metallurgiya 11 (215), 1-7, (1980)
- /116/ J. Gaal, P. Harmat, Gy. Füle, Mater. Proc. Int.
Symp. Metall. 1983, S. 257-262
- /117/ K. Tamaka, Nippon Tungsten Rev. 17, 32-34, (1984)

7.2. Liste der verwendeten Abkürzungen

AAS	Atom-Absorptionsspektrometrie
APW	Ammoniumparawolframat
AWB	Ammoniumwolframbronze
c	Konzentration
CS-	Crystal Shear-
CVD	Chemical Vapor Deposition
CVT	Chemical Vapor Transport
Dop-	Dotier-
EDX	Energy-Dispersive X-Ray Analysis
Gew.-	Gewichts-
h	Stunde(n)
I	Intensität
Ipm	Impulse pro Minute
m	molar
M	Mol
n	normal
N	Leistung
ppm	parts per million
REM	Rasterelektronenmikroskop
RT	Raumtemperatur
s	Sekunde
SAM	Scanning Auger Microprobe
SE	Sekundärelektronen
SiW ₁₁	K ₈ SiW ₁₁ O ₃₉

-

SiW ₁₂	K ₄ SiW ₁₂ O ₄₀
t	Zeit
T	Temperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskop

Tabellarischer Lebenslauf

Name	Alfred Georg Gahn
Geburtsdatum	12.06.1951
Geburtsort	Erlangen
Staatsangehörigkeit	Deutsch
Eltern	Gerhard Gahn, Diplomchemiker Elna Gahn, geb. Nilsen

Schulbildung

1957 - 1961	Volksschule
1961 - 1969	Dürer-Gymnasium Nürnberg
1969 - 1972	Max-Planck-Gymnasium Wilhelms- haven
Mai 1972	Hochschulreife

Studium

Aug./Sept. 1972	Hochschulpraktikant bei Fa. Siemens AG
1972 - 1973	Maschinenbaustudium an der TU Karlsruhe
1973 - 1975	Wehrdienst
1975 - 1977	Chemiestudium an der TU Karls- ruhe
1977 - 1982	Chemiestudium an der Universität München

Juli 1982

Abschluß der Diplomarbeit bei
Prof. Nickl am Forschungslabor
für Festkörperchemie

1982 - 1985

Promotion

seit Sept. 1985

Wissenschaftlicher Angestellter
der OSRAM GmbH

